

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 240, Heft 4

7. März 1939

Über die Legierungen des Galliums mit Gold¹⁾

Von FRIEDRICH WEIBKE und ERICH HESSE²⁾

Mit 13 Abbildungen im Text

Zur Vervollständigung und Abrundung des Bildes vom legierungschemischen Verhalten des Galliums und des Indiums gegenüber wesentlich edleren Komponenten [Metallen der ersten Nebengruppe³⁾] fehlten bisher noch systematische Untersuchungen über die Systeme Gallium–Gold und Indium–Gold. Über das erste Legierungspaar soll nachstehend berichtet werden; die Erkundung des Aufbaues der Indium–Gold-Legierungen lief mit dieser Untersuchung parallel⁴⁾.

J. O. LINDE⁵⁾ hat aus Widerstandsmessungen an zwei goldreichen Legierungen (0,76 bzw. 1,74 Atom-% Ga) geschlossen, daß Gallium bis zu mindestens 1,74 Atom-% in festem Gold löslich ist. Nach ZINTL, HARDER und HAUCKE⁶⁾ kristallisiert die bläulich gefärbte

¹⁾ Über die Legierungen des Systems Gallium–Gold wurde von FR. WEIBKE auf der Arbeitstagung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Metallforschung in Stuttgart am 1. Nov. 1938 im Zusammenhang mit anderen Gallium- und Indiumlegierungen zusammenfassend berichtet. Der Vortrag erscheint in erweiterter Form demnächst in der Zeitschrift für Metallkunde.

²⁾ Die experimentelle Untersuchung der Gallium–Gold-Legierungen wurde von Herrn E. HESSE im Oktober 1937 am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover begonnen und von ihm nach meiner Übersiedlung nach Stuttgart am Institut für physikalische Chemie der Metalle am Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung fortgesetzt und im Mai 1938 abgeschlossen. Über Einzelheiten der Versuche, besonders bzgl. der analytischen Prüfung der Legierungen und bzgl. der hier nur in Auswahl wiedergegebenen Schliffuntersuchungen vgl. Diplom-Arbeit E. HESSE, Hannover 1938. FR. WEIBKE.

³⁾ Cu–Ga: FR. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 293; Cu–In: FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 273; Ag–Ga: FR. WEIBKE, K. MEISEL u. L. WIEGELS, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 201; Ag–In: FR. WEIBKE u. H. EGGERS Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 145.

⁴⁾ O. KUBASCHEWSKI u. FR. WEIBKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 870.

⁵⁾ J. O. LINDE, Ann. Phys. **15** (1932), 223.

⁶⁾ E. ZINTL, A. HARDER u. W. HAUCKE, Z. physik. Chem. Abt. B **35** (1937), 354.

Verbindung AuGa_2 im Fluorit-Typ; ihre Bildung verläuft stark exotherm.

Die bereits früher gemachte Beobachtung¹⁾, daß die Legierbarkeit des Galliums der des Aluminiums ähnlich ist, während das Indium entsprechend seinen Nachbarschaften im periodischen System sowohl zum Gallium und Aluminium als auch zum Zinn manche Beziehungen erkennen läßt, konnte auch jetzt wieder bestätigt werden. Die Untersuchung der Legierungen geschah nach thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Verfahren.

Die Herstellung und Untersuchung der Legierungen

Das zur Herstellung der Legierungen benutzte Gallium-Metall entstammte teils aufgearbeiteten Rückständen vom Zustandsdiagramm Silber-Gallium, teils wurde es von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, die einen Reinheitsgrad von 99,96% angeben, bezogen. Das aufgearbeitete Gallium wurde durch Feststellung seines Schmelzpunktes auf Reinheit geprüft (29,7°). Das verwendete Gold war Feingold der Firma Heraeus, Hanau. Zum Zusammenschmelzen der Komponenten konnte man auf der Seite des Galliums (bis etwa 20 Atom-% Au) vorteilhaft Schmelztiegel aus Supremaxglas verwenden; im goldreicheren Gebiet wurde als Tiegelmaterial Pythagoras-Masse benutzt. Die untersuchten Proben wurden als Vorlegierungen für neue Zusammensetzungen benutzt, um an Gallium zu sparen. Zur Herstellung und Untersuchung der galliumreichen, niedrigschmelzenden Legierungen diente ein im Institut gebauter Widerstandsofen mit Chromnickeldrahtwicklung, für höher schmelzende Proben ein solcher mit Platindrahtwicklung. Zum Schutz gegen Oxydation wurden die Schmelzen unter trockenem Wasserstoff durchgeführt, die Durchmischung besorgte ein Quarzrührer.

Die Zusammensetzung der Legierungen wurde von Zeit zu Zeit durch chemische Analysen kontrolliert. Zerkleinerte Proben der Legierungen wurden dazu in Königswasser gelöst, dann wurde die klare Lösung mehrfach mit wenig Salzsäure abgeraucht und zuletzt der Abdampfrückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das Gold fällt man durch Reduktion mit schwefliger Säure; im Filtrat wurde das SO_2 durch Einengen entfernt und das Gallium sodann nach GEILMANN und WRIGGE²⁾ mittels 8-Oxychinolin abgeschieden. Bei goldreichen Legierungen war durchweg ein nur geringer Mindergehalt an Gallium gegenüber der Einwaage (maximal 0,2%) festzustellen. Im Gebiet der Verbindungen AuGa und AuGa_2 traten Verschiebungen von

¹⁾ Vgl. auch FR. WEIBKE, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15 (1936), 299, 321.

²⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932), 129.

maximal 0,8% gegenüber der Einwaage, z. T. durch Seigerung, auf. Auf eine Korrektur der berechneten Galliumgehalte nach dem Analysenbefund wurde indessen verzichtet, da dadurch in dem betreffenden Gebiete keine wesentlichen Änderungen eingetreten wären.

Die Temperatur-Zeitkurven wurden durch subjektive Ablesung am Millivoltmeter in Zeitabständen von je 15 Sekunden ermittelt. Die Mengen der hergestellten Legierungen lagen zwischen 15 und 35 g, die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten wurden so gehalten, daß die Legierungen in 15 Sekunden ihre Temperatur um maximal 3° änderten. Im Gebiet von 66,67—100 Atom-% Gallium wurde zur Aufnahme der Abkühlungskurve die Schmelze mit Eis-Kochsalz gekühlt, da die Erstarrung des Eutektikums bzw. Peritektikums (30°) durchweg erst nach stärkerer Unterkühlung erfolgt. Zu diesem Zweck wurde der Schutztiegel in ein mit Watte ausgefülltes, etwa 6 cm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr gesteckt, das in einem mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gefüllten Dewar-Gefäß stand. Zur Temperaturmessung diente ein 0,2 mm starkes Pt/Pt-Rh-Thermoelement, das mit den Schmelzpunkten von Ga, Sn, Cd, Zn, Sb, Cu und dem Schmelzpunkt des Eutektikums Ag/Cu geeicht war.

Zur Festlegung der Phasengrenzen und zur Ergänzung der auf thermischem Wege erhaltenen Ergebnisse wurde ein Teil der Legierungen mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Etwa erbsengroße Stücke wurden in evakuierten Glas- oder Quarzröhrchen homogenisiert; die Temperzeit betrug durchschnittlich 2—3 Tage, die Abkühlung erfolgte innerhalb eines halben Tages. Bei Schliffen zur Untersuchung von nur bei höheren Temperaturen beständigen Phasen wurden dieselben aus ihren Existenzgebieten in Eiswasser abgeschreckt. Die Herstellung einwandfreier Schliffe ist wegen der niedrigen Erstarrung galliumreicher Proben nur bis zu Galliumgehalten von maximal 66,7 Atom-% möglich. Als Ätzmittel diente stets Königswasser.

Die zur röntgenographischen Untersuchung bestimmten Proben wurden nach dem Tempern durch Feilen oder Zerstoßen zerkleinert und bei den entsprechenden Temperaturen in evakuierten Quarz- oder Glasröhrchen rekristallisiert und abgeschreckt bzw. langsam abgekühlt. Um die Abschreckwirkung zu erhöhen, wurden die Temperröhrchen unter Wasser zerdrückt. Die Aufnahmen wurden nach dem Verfahren von DEBYE-SCHERRER in einer Kamera mit einem Durchmesser von 81,7 mm an runden Präparatstäbchen von 0,6—0,9 mm Durchmesser hergestellt. Zur Anfertigung der Stäbchen vermischte

man das Pulver bzw. die Feilspäne des Präparates mit Zaponlack zu einem zähen Brei und rollte diesen mit der Hand auf die erforderliche Stärke aus. Zur Aufnahme wurde nickelgefilterte Cu_K -Strahlung einer Röhre der Firma C. H. F. Müller benutzt. Die Ausmessung der Linienabstände geschah mit einer Millimeter-Glasteilung; an den ausgemessenen Linienabständen wurde eine Korrektur für die Dicke und den exzentrischen Sitz des Stäbchens angebracht¹⁾.

Die Versuchsergebnisse, der Entwurf und die Beschreibung des Zustandsdiagrammes für das System Gold-Gallium

Insgesamt wurden 52 Legierungen untersucht. In Tabelle 1 sind die auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven beobachteten Unstetigkeiten sowie Angaben über die auftretenden Phasen und deren Umwandlungen nach mikroskopischen und röntgenographischen Befunden zusammengestellt. Sämtliche Temperaturwerte sind subjektiven Ablesungen auf den Zeit-Temperatur-Kurven entnommen. In Abb. 1 (S. 294) ist das nach den Daten der Tabelle 1 und nach den Ergebnissen der Röntgenmessungen und der Schliffuntersuchungen gezeichnete Zustandsdiagramm des Systems Gold-Gallium dargestellt. Die Auftragung der Zusammensetzung geschah nach Atomprozenten, ein zweiter Maßstab zur Ermittlung der Gewichtsprocente ist oben eingezeichnet. Der linke Teil des Zustandsdiagrammes (23 bis 33 Atom-% Ga) ist zur besseren Erkennung der Vorgänge in Abb. 1 rechts oben als Teildiagramm vergrößert dargestellt. Auf eine Wiedergabe der Debyeogramme wurde verzichtet, da die intermediären Kristallarten bis auf AuGa_2 sehr linienreiche Bilder ergaben, so daß ein Überschreiten eines Homogenitätsgebietes wegen der Koinzidenz zahlreicher Linien nur schwer festzustellen war.

α -Phase. Gold nimmt unter Bildung von α -Mischkristallen bei 352° bis 26,1 Atom-% Gallium (Punkt *H*) in fester Lösung auf. Mit sinkender Temperatur nimmt die Sättigungskonzentration in Richtung niederer Galliumgehalte ab; sie liegt bei 200° bei 15,8 Atom-% und sinkt bei Zimmertemperatur auf etwa 10 Atom-% Gallium. Die Festlegung der Sättigungslinie *HOT* erfolgte durch Schliffuntersuchungen. In dem Schliffbild der von 184° abgeschreckten Legierung mit 15,3 Atom-% Ga (Abb. 2) ist noch kein nennenswerter Zerfall zu bemerken, während die gleiche Probe nach dem langsamen Abkühlen von 500° auf Zimmertemperatur bereits

¹⁾ Vgl. R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin 1936; K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 121.

Tabelle 1. Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im System Gold-Gallium

Nr. der Leg.	Ga-Gehalt der Leg.		Erstarrung				Umwandlungen			
	At.-%	Gew.-%	Beginn	Ende	peritekt. Umsetzg.	Gefüge	Temp.	Vorgang	Temp.	Vor- gang
53	0	0	1063°		—	Au	—	—	—	—
26	5,2	1,9	996	986	—	α	—	—	—	—
27	12,2	4,7	773	733	—		—	—	—	—
31	14,1	5,5	692	662	—		—	—	—	—
28	15,3	6,0	641	611	—		—	—	—	—
32	15,7	6,2	631	601	—		—	—	—	—
33	16,4	6,5	621	591	—		—	—	—	—
35	19,3	7,8	512	492	—		—	—	—	—
30	23,9	10,0	412	402	—		—	—	—	—
59	24,7	10,4	400	390	—		—	—	275°	—
60	25,7	10,9	379	369	—		346°	α → (α + β)	275°	—
36	26,9	11,5	372	344	352°	β	—	—	n. beob.	—
61	27,9	12,0	358	340	351		286	—	275	—
62	29,6	12,9	349	343	—		286	—	275	—
37	29,8	13,1	350	341	—		n. beob.	—	—	—
63	31,6	14,0	348	338	—	β + AuGa	286	—	—	—
64	33,4	15,1	338		—		286	—	—	—
39	35,7	16,4	361	341	—		n. beob.	—	—	—
40	38,5	18,2	391	341	—		"	—	—	—
41	41,2	19,9	421	341	—		"	—	—	—
42	43,6	21,5	433	341	—	β + AuGa ₂	"	—	—	—
66	44,6	22,0	n. beob.	338	—		286	—	—	—
43	46,3	23,4	451	341	—		n. beob.	—	—	—
44	49,0	25,4	461	341	—		"	—	—	—
45	51,6	27,4	469	451	—		"	—	—	—
46	54,0	29,4	462	451	—	AuGa + AuGa ₂	—	—	—	—
47	56,4	31,5	451		—		—	—	—	—
48	58,4	33,2	462	451	—		—	—	—	—
49	60,9	35,5	479	451	—		—	—	—	—
50	63,0	37,6	481	451	—		—	—	—	—
51	65,1	39,7	492	451	—	AuGa ₂	—	—	—	—
52	66,7	41,4	492		—		—	—	—	—
25	67,8	42,7	492	—	—		—	—	—	—
24	69,8	45,0	492	22	—		—	—	—	—
23	71,8	47,4	491	22	—		—	—	—	—
22	73,9	50,0	492	n. beob.	—	AuGa ₂ + Ga	—	—	—	—
21	75,6	52,4	481	23	—		—	—	—	—
20	78,6	56,4	471	22	—		—	—	—	—
19	80,3	59,0	452	22	—		—	—	—	—
18	82,3	62,1	441	22	—		—	—	—	—
17	84,1	63,5	428	30	—		—	—	—	—
15	86,9	70,0	393	32	—		—	—	—	—
13	90,5	77,0	362	29	—		—	—	—	—
12	91,8	79,9	n. beob.	23	—		—	—	—	—
11	93,3	83,0	"	30	—		—	—	—	—
10	94,8	86,7	282	29	—	Ga	—	—	—	—
9	96,2	89,9	250	30	—		—	—	—	—
8	97,4	93,1	237	25	—		—	—	—	—
7	98,6	96,1	200	31	—		—	—	—	—
6	99,5	98,9	150	20	—		—	—	—	—
5	99,8	99,5	110	31	—		—	—	—	—
4	99,9	99,8	80	30	—		—	—	—	—
56	100	100	29,7		—		—	—	—	—

stärkere Ausscheidungen, besonders an den Korngrenzen erkennen läßt (Abb. 3). Diese Ausscheidung vollzieht sich mit der derartigen Vorgängen eigenen geringen Geschwindigkeit; so verblieb sie in der in Abb. 4 wiedergegebenen Legierung, die lediglich von etwa 500°

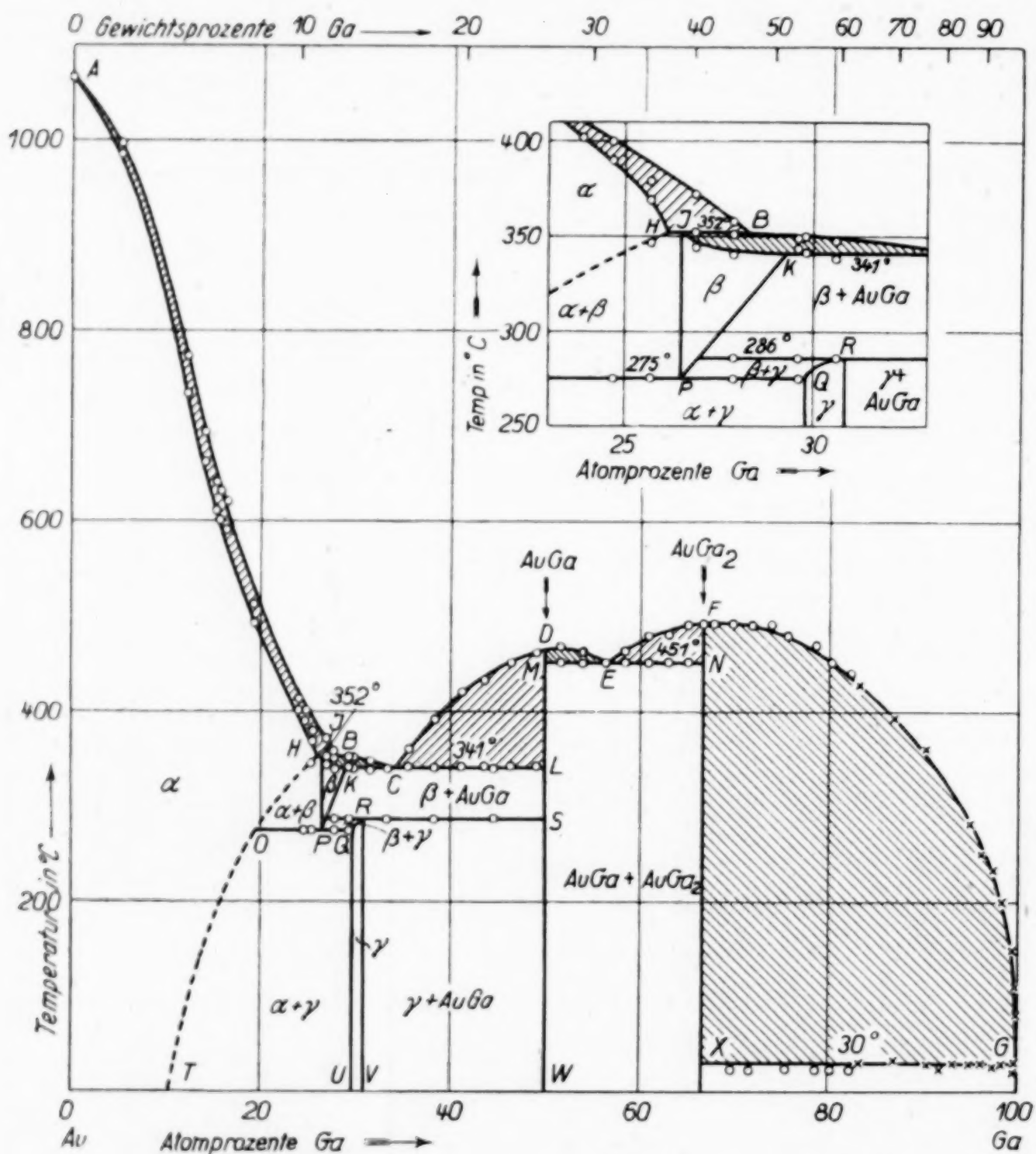


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Gold-Gallium

innerhalb 12 Stunden abgekühlt wurde, völlig, ließ sich aber durch geringe mechanische Verformung durch Hämmern vor dem Tempern bei 320° und gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit herbeiführen (Abb. 5). Oberhalb 330° ist die Legierung homogen (vgl. Abb. 6).

Die Festlegung der Löslichkeitgrenze für Gallium in festem Gold war durch Röntgenaufnahmen nicht ohne weiteres möglich, da die Gitteraufweitung des Goldes durch Galliumzusatz außerordentlich

gering ist. In der folgenden Tabelle 2 sind die Daten für die untersuchten Proben zusammengestellt, zur Berechnung der Gitterkonstanten dienten DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, und zwar Linien hoher Ablenkungswinkel ($\Sigma h^2 > 19$).

Tabelle 2
Gitterkonstanten der α -Phase im System Au-Ga
bei Zimmertemperatur

Ga-Gehalt der Legierung		a in Å
in Gew.-%	in Atom-%	
0	0	4,070 \pm 0,001
1,9	5,2	4,070 \pm 0,002
4,7	12,2	4,071 ₈ \pm 0,002
6,0	15,3	4,072 \pm 0,002

β -Phase. Bei 352° findet entlang HJB eine peritektische Umsetzung primär ausgeschiedener, gesättigter α -Mischkristalle (H) mit Schmelze (B) zu β -Mischkristallen statt. Von H bis J ist das Erstarrungsgefüge heterogen. Entlang HO findet bei der Abkühlung bzw. beim Anlassen die Ausscheidung von β aus ursprünglich homogenem α statt. Die β -Phase ist im Gebiet JKP beständig (J : 352°, 26,5 Atom-% Ga; K : 341°, 29,2 Atom-% Ga; P : 275°, 26,5 Atom-% Ga). Von L bis K erstarren die Schmelzen unter Bildung eines Eutektikums aus β + AuGa. Das Röntgenogramm einer Legierung mit 27,8 Atom-% Ga war zwar sehr linienreich, indessen ließ sich mit Sicherheit aussagen, daß die dem Gold zugehörigen Interferenzen verschwunden waren. Zur Festlegung der Phasengrenzen des β -Gebietes dienten einmal die



× 80

Abb. 2. 15,3 Atom-% Ga,
von 184° abgeschreckt



× 80

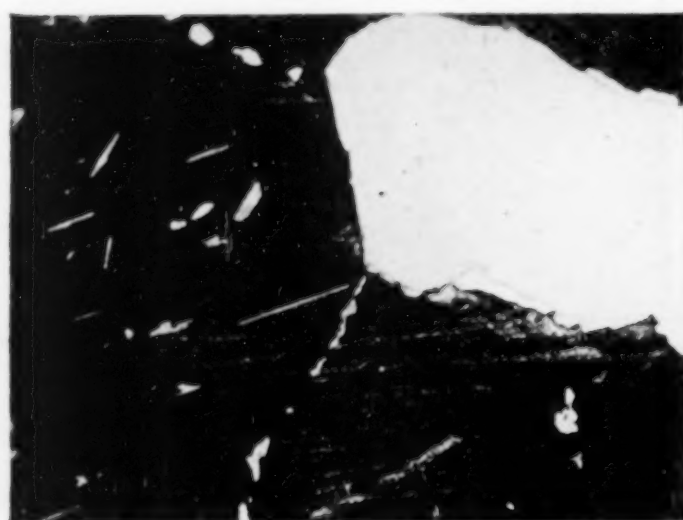
Abb. 3. 15,3 Atom-% Ga,
von 500° langsam abgekühlt

Haltezeiten¹⁾ der Horizontalen *OPQ* mit dem Höchstwert zwischen 25,7 und 27,9 Atom-% Ga. Zur Nachprüfung dieses Befundes wurden Schliffbilder von Legierungen mit Galliumgehalten zwischen 26,1



× 100

Abb. 4. 23,9 Atom-% Ga,
langsam abgekühlt



× 80

Abb. 5. 23,9 Atom-% Ga,
vor dem langsamen Abkühlen
durch Hämmern verformt



× 100

Abb. 6. 23,9 Atom-% Ga,
von 330° abgeschreckt

und 29,0 Atom-% Ga hergestellt, aus denen die Lage des Eutektoids (Punkt *P*) zu 26,5 Atom-% Ga abgeleitet werden konnte. Unterhalb 275° zerfällt die β -Phase in α und γ .

γ -Phase. Bei Galliumgehalten in der Nähe von 30 Atom-% tritt im Schliffbild eine neue Kristallart homogen auf, die im Diagramm, da sie keiner einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, mit γ bezeichnet wurde. Diese Phase entsteht bei 286° aus $\beta + \text{AuGa}$ durch Umsetzung im festen Zustand²⁾, ihr Homogenitätsbereich läßt sich aus den in Abb. 7 bis 13 wiedergegebenen Schliffaufnahmen dieses Gebietes mit 29,8—30,8 Atom-% Ga bestimmen.

AuGa. Bei etwa 50 Atom-% weist die Liquiduskurve ein Maximum auf (468°), daß wir der Verbindung AuGa zuordnen.

¹⁾ Im Zustandsdiagramm (Abb. 1) aus Gründen der Übersichtlichkeit fortgelassen.

²⁾ Die Wärmetönung dieser Reaktion wie auch die des eutektoiden Zerfalls der β -Phase ist gering; daraus erklärt sich, daß die Horizontalen *OPQ* und *RS* (275 bzw. 286°) bei den ersten mehr orientierenden Versuchen übersehen wurden. Ihre Existenz ließ sich indessen in späteren besonderen Untersuchungen einwandfrei nachweisen.

AuGa bildet mit den Nachbarphasen β bzw. AuGa_2 Eutektika bei 341° und etwa 34 Atom-% Ga (Punkt C) bzw. bei 451° und 56,4 Atom-% Ga (Punkt E). Ein nennenswertes Lösevermögen für die Komponenten scheint nicht zu bestehen, da die eutektischen Horizontalen bereits bei geringen Abweichungen (49,0 bzw. 51,6 Atom-% Ga) von der stöchiometrischen Zusammensetzung deutlich auftreten und da das Gefüge eben der genannten Zusammensetzungen bereits stark heterogen ist. Das Röntgenbild des AuGa ist ebenfalls linienreich, aber von den Diagrammen der Proben mit niedrigeren Galliumgehalten wesentlich verschieden.

AuGa₂. Ein zweites Schmelzmaximum tritt bei etwa 67 Atom-% Ga (492°), entsprechend der Formel AuGa_2 (66,7 Atom-% Ga), auf (Punkt F). Auch diese intermetallische Verbindung dürfte kein stärkeres Lösevermögen für die Komponenten besitzen, da die Horizontalen *MEN* und *XG* sich bis nahe an die stöchiometrische Zusammensetzung verfolgen ließen.

ZINTL, HARDER und HAUCKE¹⁾ haben, wie bereits erwähnt, das Gitter des AuGa_2 als zum Fluorit-Typ gehörig erkannt; die Auswertung unserer Debyeogramme führte ebenfalls zu dem von diesen Autoren angegebenen Wert $a = 6,063 \text{ \AA}$. Die bläulich-violette Farbe der Verbindung AuGa_2 ist besonders gut an zerkleinertem Material zu erkennen.

Ob die Erstarrung der Restschmelze zwischen X und G eutek-

Abb. 7—9. 29,0—29,8% Ga, langsam abgekühlt, Vergr. 100f.

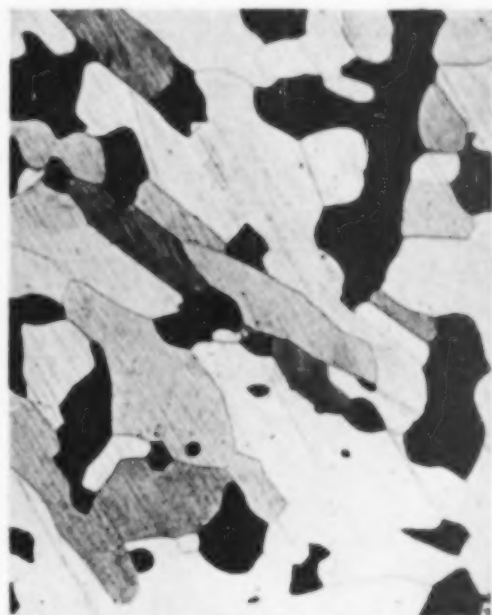


Abb. 7. 29,0%

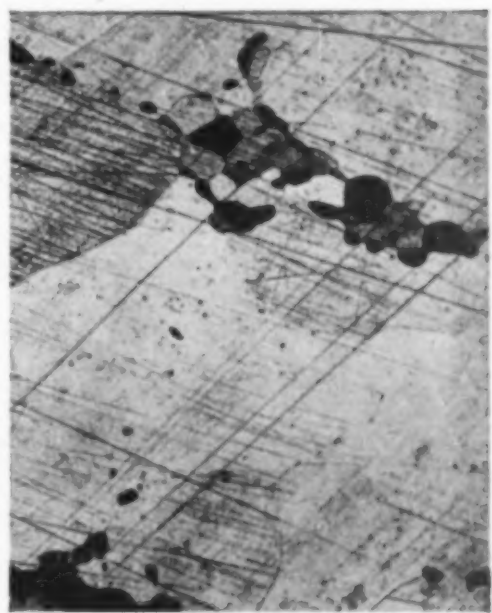


Abb. 8. 29,4%



Abb. 9. 29,8%

¹⁾ E. ZINTL, A. HARDER u. W. HAUCKE, Z. physik. Chem. Abt. B 35 (1937), 354.

tisch oder peritektisch erfolgt, läßt sich bisher nicht unterscheiden, da die Temperatur des Endes der Erstarrung im galliumreichen Gebiet (30°) von der Erstarrungstemperatur des reinen Galliums ($29,7^{\circ}$) kaum verschieden ist. Die Kurve der Primärerstarrung GF

Abb. 10—13. 30,0—31,5 % Ga, langsam abgekühlt, Vergr. 100 fach



Abb. 10. 30,0%

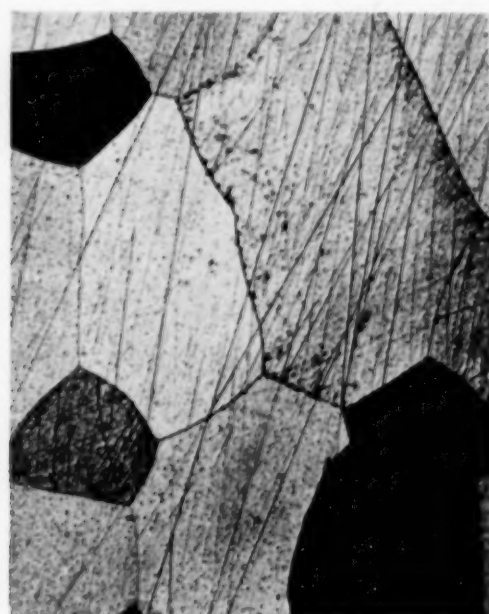


Abb. 11. 30,5%



Abb. 12. 31,0%



Abb. 13. 31,5%

steigt mit zunehmendem Goldgehalt zunächst sehr steil und dann flacher an; man kann darin eine Bestätigung der von ZINTL, HARDER, und HAUCKE mitgeteilten Beobachtung über den stark exothermen Verlauf der Vereinigung von Gold und Gallium beim Zusammenschmelzen erblicken.

Zusammenfassung

Diethermische, mikroskopische und röntgenographische Untersuchung des Systems Gold–Gallium führte zur Auffindung folgender Phasen:

α -Phase. Feste Lösung von Ga in Au, schmales Kristallisationsgebiet. Sättigungsgrenze 26,1 Atom-% Ga bei 352°, Abnahme der Löslichkeit mit sinkender Temperatur (15,8 Atom-% Ga bei 200°, etwa 10 Atom-% Ga bei Zimmertemperatur). Gitterkonstanten der Legierungen der α -Phase von der Gitterkonstante des Au nur wenig verschieden, also praktisch keine Gitterdehnung.

β -Phase. Peritektische Bildung bei 352°, Verengung des Homogenitätsgebietes mit sinkender Temperatur, eutektoider Zerfall in α und γ bei 275° und 26,5 Atom-% Ga.

γ -Phase. Bildung durch Umkristallisation der festen Legierungen bei 286°, homogen zwischen 29,8 und 30,8 Atom-% Ga.

AuGa. Entsteht aus der Schmelze gleicher Zusammensetzung bei maximaler Temperatur (468°) und besitzt kein wesentliches Lösevermögen für die Komponenten.

AuGa₂. Kristallisation über ein Schmelzmaximum bei 492°, keine stärkere Mischkristallbildung mit den Komponenten. Nach ZINTL, HARDER und HAUCKE Kristallgitter des Fluorit-Typs, schwach violett gefärbt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) danken wir für die Überlassung von Mitteln zum Ankauf der benötigten Metalle.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Stuttgart, Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1938.

Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden

Von KARL MEISEL

Mit 6 Abbildungen im Text

Im Anschluß an eine chemische Durchforschung der Verbindungsmöglichkeiten im System Th/P, die vor kurzem in dieser Zeitschrift publiziert ist¹⁾, und zur Unterstützung dieser Untersuchung war eine röntgenographische Kontrolle der Ergebnisse vorgenommen. Da sie über den genannten Zweck hinaus zu einer Aufklärung der in Frage kommenden Kristallstrukturen geführt hat, soll im folgenden besonders darüber berichtet werden.

I. Die Beobachtungen

Alle zur Untersuchung gelangenden Substanzen standen nur in Form feiner Pulver zur Verfügung. Als einzige Untersuchungsmethode konnte deshalb das DEBYE-SCHERRER-Verfahren in Anwendung kommen. Die angefallenen Debyeogramme — sie wurden wegen ihres Linienreichtums mit Co- K_α -Strahlung aufgenommen — lassen sich in 5 Gruppen einteilen, wie das die folgende Tabelle 1 zusammenstellt.

Es fällt auf, daß bei keinem der Phosphidbilder mit niedrigem Phosphorgehalt sich Linien des Thorium-Metall zeigen, daß auf der anderen Seite aber bis zu recht hohen Phosphorgehalten hinauf oft Linien des ThO_2 auftraten. Analytisch war dabei ein Oxyd-

¹⁾ E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 69.

Bei der Niederschrift unserer Abhandlung konnte uns eine Publikation von E. MONTIGNIE, Bull. Soc. chim. France [5] **5** (1938), 197 noch nicht bekannt sein. Der Verfasser erhielt weder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine wäßrige Thoriumsulfatlösung, noch durch Reduktion von Thoriumphosphat mit Zuckerkohle, noch durch Erhitzen von Thoriummetall mit Phosphor auf 300 und 600° das erwartete Th_3P_4 und kommt zu dem Schlusse, daß Phosphor mit Thorium nicht reagiert. Der Mißerfolg bei der Synthese beruhte offenbar auf Anwendung zu niedriger Temperatur. Zwischen 650 und 950° kommt man, wie wir ausführlich zeigten, in der „Versuchsanordnung nach FARADAY“ ohne weiteres zum Ziel.

W. BILTZ.

Tabelle 1
Zusammenstellung der beobachteten Debyeogramme

Debyeogramm	Wann beobachtet?
1. Thoriumbild	Nur an reinem Th beobachtet
2. ThO_2 -Bild	An reinem ThO_2 und ferner in wechselnder Intensität bei allen unter 3. und 4. genannten Präparaten
3. Subphosphidbild	Bei allen Präparaten mit Phosphorgehalten zwischen $n=0,3$ u. $0,75 \text{ P}^1$. Beigemengt zeigen sich stets ThO_2 -Linien, deren Intensität in keinem Zusammenhang mit der Präparatzusammensetzung steht
4. Mischbild	Gemisch aus Linien der unter 5. genannten Verbindung Th_3P_4 mit solchen des ThO_2 . Gelegentlich sind auch Linien der Subphosphidphase erkennbar. Mischbilder sind beobachtet bei Phosphorgehalten zwischen 0,7 und 1,29
5. Th_3P_4 -Bild	Ohne Beimengung fremder Linien bei allen Präparaten der reinen Zusammensetzung gefunden

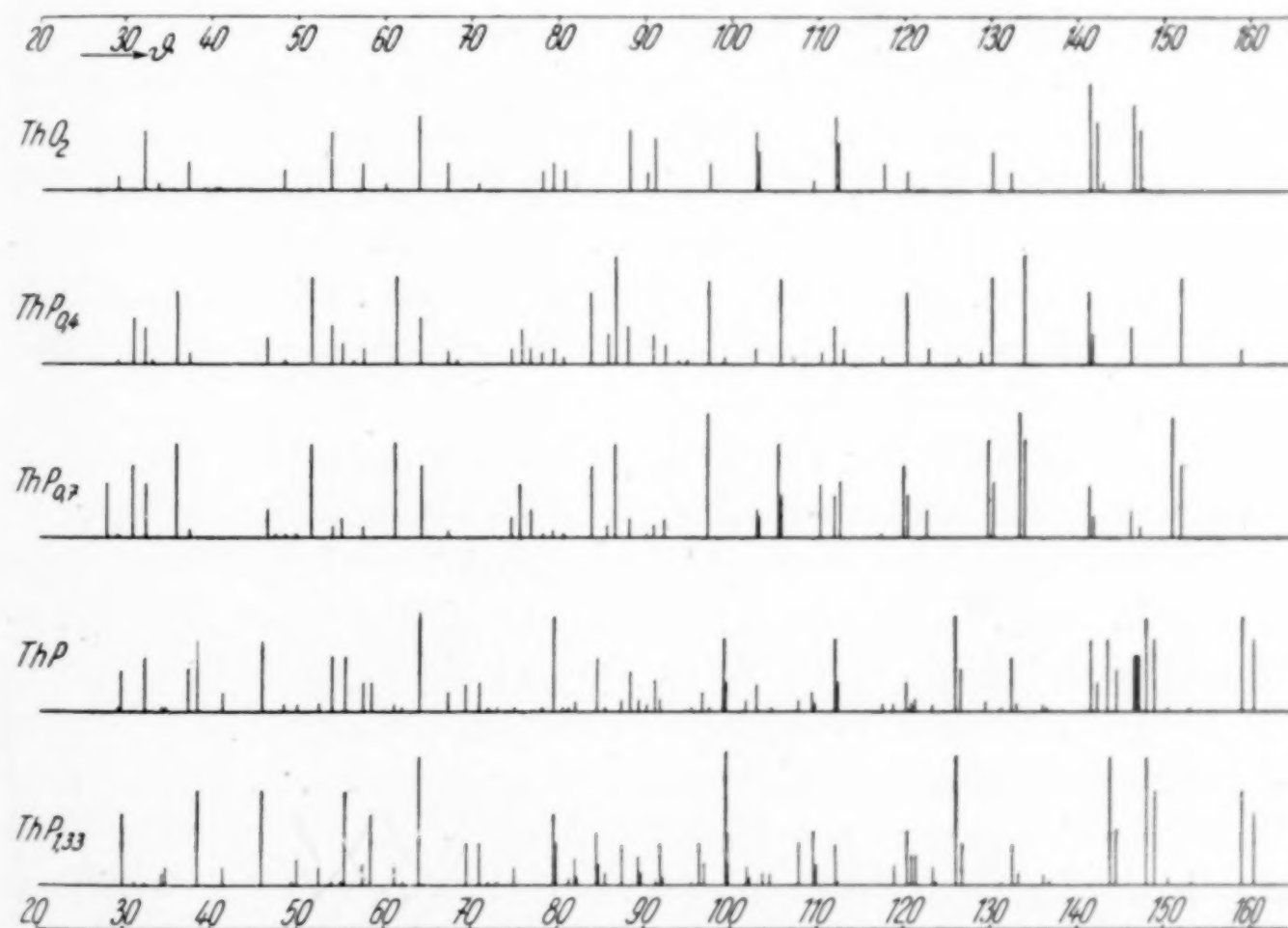


Abb. 1. Debyeogramme von Thoriumphosphiden

gehalt nicht nachweisbar, wie das auch ausführlich in der zitierten Abhandlung dargestellt ist. Als Erklärung bleibt wohl nur die an ebenderselben Stelle ausgeführte Annahme, daß die betreffenden

¹⁾ n = Grammatome P auf 1 Grammatom Th.

Präparate rein oberflächlich in dünnster Schicht um die einzelnen Körnchen oxydiert sind, daß aber diese dünnste Oxydhaut wegen ihres hohen Absorptionsvermögens für die benutzte Röntgenstrahlung übermäßig stark in Erscheinung tritt.

Der Anschaulichkeit halber folgt in Abb. 1 eine zeichnerische Darstellung einiger Röntgenbilder. Es handelt sich jeweils um typische Vertreter der aufgeführten Gruppen, die zu diesem Zweck aus der großen Anzahl von Aufnahmen ausgesucht sind.

Die durch die jeweilige Länge der Linien wiedergegebene Intensität ist dabei meist durch Schätzung gewonnen. Nur beim Th_3P_4 -Bild ist zur Bestätigung eine mit dem MOLL'schen Mikrophotometer, Type B, aufgenommene Photometerkurve herangezogen.

II. Die Kristallstruktur des Th_3P_4

Versuche, das an Präparaten der Zusammensetzung $\text{ThP}_{1,33}$ gewonnene Debyeogramm zu indizieren, ergaben, daß man alle Linien einer kubischen quadratischen Form zuordnen kann. Die vollständige Indizierung ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Gitterkonstante des zugehörigen Elementarwürfels ergab sich zu $8,600 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Damit und mit der von E. STROTZER gemessenen Dichte $d = 8,4393$ ergibt sich für den Elementarkörperinhalt eine Besetzung mit 4 Molekülen Th_3P_4 , d. h. daß im Elementarkörper 12 Th- + 16 P-Teilchen unterzubringen sind. Die Röntgendichte zeigt den Wert $d_R = 8,56$. Sie ist also wie meistens etwas höher als die pyknometrisch gemessene.

Die Durchsicht der Tabelle 2 ergibt, daß nur solche Netzebenen beobachtet sind, deren $q = (h^2 + k^2 + l^2)$ -Wert durch 2 teilbar ist. Das deutet darauf hin, daß der Elementarkörper innenzentriert gebaut sein muß. Für die weitere Untersuchung über die Unterbringungsmöglichkeiten für die 12 Th- und die 16 P-Teilchen wurden infolgedessen bevorzugt solche Raumgruppen herausgesucht, die diese Unterbringung in raumzentrierender Lage ermöglichen. Zunächst wurde dabei nur eine brauchbare Lage für die Th-Teilchen gesucht. Man kann im vorliegenden Falle zunächst vom Vorhandensein von P-Teilchen absehen. Denn die lediglich von den Th-Teilchen gelieferten Intensitätsbeiträge sind so viel größer als die der P-Teilchen, daß die wesentlichen Grundzüge des Debyeogramms trotz dieser Vernachlässigung schon zum Ausdruck kommen müssen. Besonders kann die Erscheinung, daß von den an und für sich im raumzentrierten Elementarkörper erlaubten Reflexen eine Reihe nicht aufgefunden werden

Tabelle 2
Indizierung eines Th_3P_4 -Debyeogramms

ϑ gem.	Korr.	ϑ korr.	$2 \sin^2 \vartheta/2$ gef.	$2 \sin^2 \vartheta/2$ ber.	q	$I_{\text{gesch.}}$	$(h\ k\ l)_a$
27,01	-0,39	26,62	0,1060	0,1061	6β	s	
29,86	-0,38	29,48	0,1295	0,1296	6α	st	2 1 1
31,25	-0,37	30,88	0,1418	0,1415	8β	sss?	
34,56	-0,35	34,21	0,1731	0,1728	8α	s	2 2 0
34,98	-0,35	34,63	0,1772	0,1769	10β	s+	
38,70	-0,32	38,38	0,2161	0,2159	10α	st+	3 1 0
41,51	-0,31	41,20	0,2476	0,2476	14β	s+	
46,04	-0,28	45,76	0,3023	0,3023	14α	st	3 2 1
49,42	-0,26	49,16	0,3461	0,3454	16α	sss	4 0 0
50,04	-0,25	49,79	0,3544	0,3537	20β	m ⁻	
52,65	-0,24	52,41	0,3900	0,3891	22β	s+	
55,13	-0,23	54,90	0,4250	0,4245	24β	sss?	
55,61	-0,22	55,39	0,4320	0,4318	20α	st+	4 2 0
57,50	-0,21	57,29	0,4596	0,4598	26β	s+	
58,49	-0,20	58,29	0,4744	0,4751	22α	st	3 3 2
61,32	-0,19	61,13	0,5172	0,5182	24α	s+	4 2 2
62,16	-0,18	61,98	0,5302	0,5306	30β	ss	
64,13	-0,17	63,96	0,5610	0,5614	26α	stst	5 1 0 / 4 3 1
69,47	-0,14	69,33	0,6470	0,6478	30α	m	5 2 1
71,00	-0,13	70,87	0,6723	0,6721	38β	m	
72,09	-0,12	71,97	0,6905	0,6910	32α	sss	4 4 0
73,14	-0,12	73,02	0,7080	0,7074	40β	sss	
75,20	-0,10	75,10	0,7429	0,7428	42β	s+	
79,67	-0,08	79,59	0,8193	0,8188	$38\alpha_1$	st	6 1 1 / 5 3 2
79,83	-0,08	79,75	0,8221	0,8224	$38\alpha_2$	m	
81,37	-0,07	81,30	0,8487	0,8489	48β	ss	
82,11	-0,06	82,05	0,8617	0,8619	$40\alpha_1$	m ⁻	6 2 0
82,29	-0,06	82,23	0,8648	0,8656	$40\alpha_2$	s	
84,61	-0,05	84,56	0,9052	0,9050	$42\alpha_1$	m+	5 4 1
84,79	-0,05	84,74	0,9083	0,9089	$42\alpha_2$	s+	
85,47	-0,04	85,43	0,9203	0,9197	52β	s	
87,47	-0,03	87,44	0,9553	0,9550	54β	m	
89,50	-0,02	89,48	0,9909	0,9912	$46\alpha_1$	m ⁻	6 3 1
89,65	-0,01	89,64	0,9937	0,9955	$46\alpha_2$	s	
91,35	$\pm 0,00$	91,35	1,0236	1,0258	58β	sss?	
91,99	$\pm 0,00$	91,99	1,0347	1,0343	$48\alpha_1$	m	4 4 4
92,19	$\pm 0,00$	92,19	1,0382	1,0388	$48\alpha_2$	s	
95,55	+0,02	95,57	1,0971	1,0965	62β	sss	
96,88	+0,03	96,91	1,1203	1,1204	$52\alpha_1$	m	6 4 0
97,10	+0,03	97,13	1,1241	1,1253	$52\alpha_2$	s+	
99,40	+0,04	99,44	1,1640	1,1635	$54\alpha_1$	stst	7 2 1 / 6 3 3 / 5 5 2
99,69	+0,04	99,73	1,1690	1,1686	$54\alpha_2$	m+	
101,77	+0,06	101,83	1,2050	1,2026	$56\alpha_1$	s+	6 4 2
102,22	+0,06	102,28	1,2127	1,2093	$56\alpha_2$	ss	
103,73	+0,07	103,80	1,2385	1,2380	70β	s	
104,49	+0,07	104,56	1,2514	1,2525	58α	s	7 3 0
107,92	+0,09	108,01	1,3092	1,3088	74β	m	
109,55	+0,10	109,65	1,3363	1,3359	$62\alpha_1$	m+	7 3 2 / 6 5 1
109,90	+0,10	110,00	1,3420	1,3417	$62\alpha_2$	s+	
112,20	+0,12	112,34	1,3801	1,3790	$64\alpha_1$	m	8 0 0
				1,3795	78β		
112,54	+0,12	112,66	1,3853	1,3850	$64\alpha_2$	sss	
118,92	+0,16	119,08	1,4860	1,4856	84β	s+	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

ϑ gem.	Korr.	ϑ korr.	$2 \sin^2 \vartheta/2$ gef.	$2 \sin^2 \vartheta/2$ ber.	q	$I_{\text{gesch.}}$	$(h\ k\ l)_a$	
120,37	+0,17	120,54	1,5081	1,5083	$70a_1$	st	6 5 3	
120,88	+0,17	121,05	1,5158	1,5149	$70a_2$	m ⁻		
121,31	+0,17	121,48	1,5222	1,5210	86β	m ⁻		
123,30	+0,19	123,49	1,5518	1,5513	$72a_1$	s ⁺	8 2 2 / 6 6 0	
123,69	+0,19	123,88	1,5575	1,5564	88β	}		sss
				1,5582	$72a_2$			
126,23	+0,20	126,43	1,5938	1,5945	$74a_1$	stst	8 3 1 / 7 5 0 / 7 4 3	
126,81	+0,21	127,02	1,6021	1,6014	$74a_2$	m		
131,27	+0,23	131,50	1,6626	1,6625	94β	sss		
132,61	+0,24	132,85	1,6801	1,6807	$78a_1$	m	7 5 2	
133,28	+0,25	133,53	1,6887	1,6880	$78a_2$	s		
136,10	+0,26	136,36	1,7237	1,7238	$80a_1$	s	8 4 0	
136,80	+0,27	137,07	1,7322	1,7313	$80a_2$	sss		
143,75	+0,31	144,06	1,8096	1,8099	$84a_1$	stst	8 4 2	
144,56	+0,32	144,88	1,8179	1,8178	$84a_2$	m ⁺		
148,06	+0,34	148,40	1,8517	1,8530	$86a_1$	ststst	9 2 1 / 7 6 1 / 6 5 5	
149,08	+0,34	149,42	1,8609	1,8611	$86a_2$	stst		
150,68	+0,35	151,03	1,8749	1,8747	106β	s		
153,28	+0,37	153,65	1,8961	1,8961	$88a_1$	s	6 6 4	
154,38	+0,37	154,75	1,9045	1,9044	$88a_2$	sss		
159,34	+0,40	159,74	1,9381	1,9392	$90a_1$	ststst	9 3 0 / 8 5 1 / 7 5 4	
160,81	+0,41	161,22	1,9468	1,9477	$90a_2$	stst		

konnte, nur so erklärt werden, daß für diese Reflexe Thorium keine Intensitätsbeiträge liefert.

Eine Durchmusterung der Raumgruppenbeschreibung in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“¹⁾ ergab in raumzentrierten 12 zähligen Lagen im kubischen System 11 verschiedene Unterbringungsmöglichkeiten. Die Untersuchung, welche von ihnen für die eben erwähnten, nicht beobachteten Reflexe — es handelt sich um die Netzebenen (0 1 1), (0 0 2), (0 5 3), (4 3 3), (0 0 6), (4 4 2), (0 7 1), (0 5 5), (4 5 3), (8 1 1), (4 7 1), (4 5 5), (0 8 2), (6 4 4), (2 6 6), (0 9 1), (8 3 3) — keine oder nur geringe Beiträge zur Intensität liefern, ergab, daß diese Forderung nur von 2 Lagen erfüllt wird. Es sind dies die Lagen:

- $\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{8} 0, 0 \frac{1}{4} \frac{3}{8}, \frac{1}{8} 0 \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{8} 0, 0 \frac{3}{4} \frac{1}{8},$
 $\frac{7}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{7}{8} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{5}{8} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{5}{8}.$
- $\frac{7}{8} 0 \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{7}{8} 0, 0 \frac{1}{4} \frac{7}{8}, \frac{5}{8} 0 \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{5}{8} 0, 0 \frac{3}{4} \frac{5}{8},$
 $\frac{3}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{8} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{8} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{8}.$

Diese beiden 12 zähligen Lagen sind vorhanden in der Raumgruppe T_d^6 . Die Raumgruppe T_d^6 ist eine höher symmetrische Form

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Verlag: Gebrüder Bornträger, Berlin (1935).

der Raumgruppe T^5 . Man kann auch in dieser die angegebenen Lagen aufbauen. Die betreffende Lage ist dort mit einem Parameter behaftet und für diesen Parameterwert müßte dann der Wert $\frac{3}{8}$ oder $\frac{7}{8}$ eingesetzt werden. Es genügt hier die Feststellung dieser Möglichkeit, da auch bezüglich der Phosphor-Lagen eine Differenzierung zwischen diesen beiden Raumgruppen auf Grund einer DEBYE-Aufnahme nicht getroffen werden kann.

Für die Unterbringung der 16 Phosphorteilchen steht in der Raumgruppe T_d^6 eine 16 zählige Lage zur Verfügung. Sie lautet:

x	x	x	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - x$	\bar{x}
$x + \frac{1}{4}$	$x + \frac{1}{4}$	$x + \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} + x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$
$x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}$	x	\bar{x}	$\frac{1}{2} - x$
$x + \frac{3}{4}$	$x + \frac{3}{4}$	$x + \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4} + x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$
\bar{x}	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} - x$	\bar{x}	$\frac{1}{2} + x$
$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} + x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} + x$
$\frac{1}{2} - x$	x	\bar{x}	\bar{x}	$\frac{1}{2} - x$	x
$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} + x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} + x$

Es ist also eine Unbekannte x vorhanden, deren Wert aus einer Intensitätsdiskussion erschlossen werden mußte. Hierzu wurde der übliche Ansatz benutzt:

$$I \sim H \cdot P \cdot L \cdot A \cdot F^2,$$

wobei bedeuten:

H den Häufigkeitsfaktor,

P den Polarisationsfaktor,

L den Lorenzfaktor,

A den Absorptionsfaktor nach RUSTERHOLZ¹⁾,

F den „Strukturfaktor“.

Der dem Produkt $P \cdot L$ entsprechende Beitrag verläuft am Anfang und am Ende des Films ziemlich steil. Netzebenen, die in diese Gebiete reflektieren, wurden infolgedessen von vornherein für den Intensitätsvergleich zwischen berechneten und beobachteten Werten ausgeschlossen. Ebenso wurde darauf geachtet, ob nicht die betreffende Schwärzung durch eine Überlagerung durch andere Linien (z. B. β -Linien) gestört sein konnte. Ferner sind Vergleiche nur an nicht voneinander weiter entfernten Linien angestellt, da sonst die Zusatzfaktoren die Wirkung des eigentlich interessierenden „Strukturfaktors“ beeinträchtigen könnten.

¹⁾ A. RUSTERHOLZ, Z. Physik 63 (1930), 1.

Für die Rechnung wurde zunächst die unter 1. aufgeführte 12 zählige Lage für die Unterbringung der Th-Teilchen gewählt. Es ergab sich, daß jeweils nach $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ der Kantenlänge des Elementarkörpers eine periodische Wiederholung des Intensitätsverlaufs eintritt und daß ferner die Unterbringung der Th-Teilchen in der unter 2. aufgeführten Lage gleichkommt einer Verschiebung des

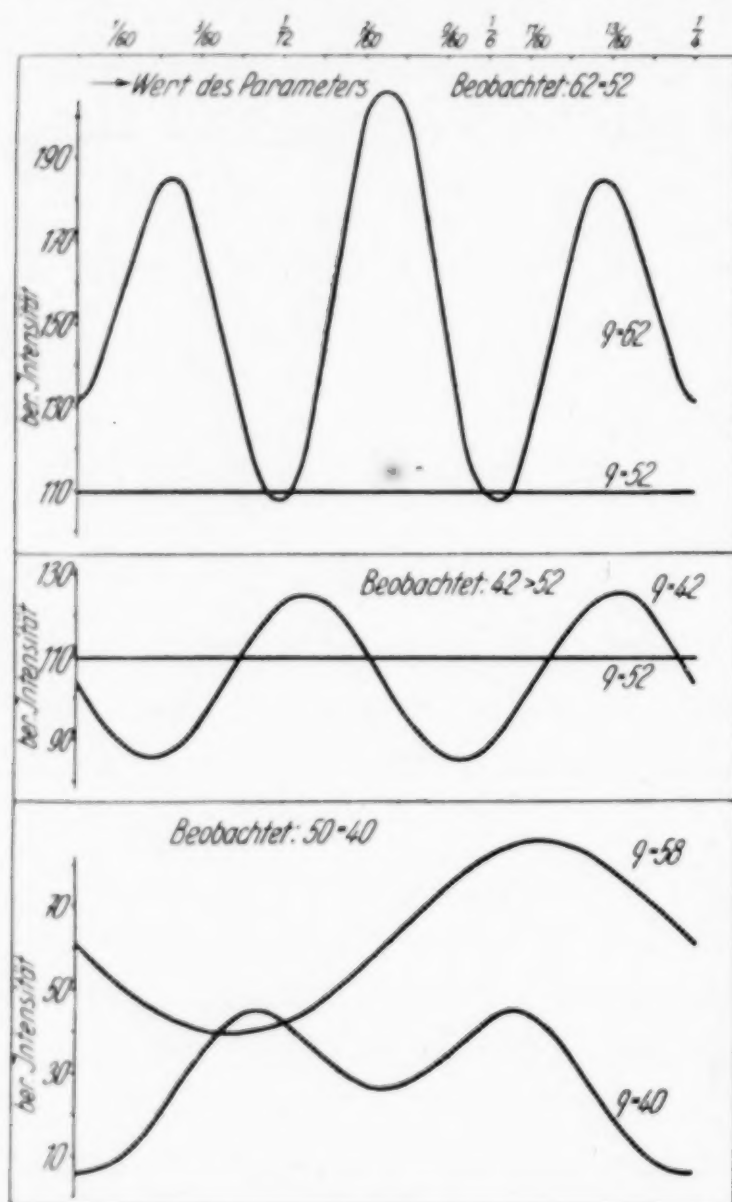


Abb. 2. Verlauf der für variierten Parameter x berechneten Intensitäten im Vergleich zur Beobachtung. Herangezogen sind DEBYE-Linien mit den $q = (h^2 + k^2 + l^2)$ -Werten 40, 42, 52, 58 und 62

Anfangspunktes. Einige Ergebnisse der Rechnung sind in graphischer Darstellung in Abb. 2 wiedergegeben. Es sind dabei nur solche Netzebenen aufgeführt, die sich als besonders brauchbar zu einer Festlegung des Parameterwertes erwiesen haben. Sie zeigen, daß der gesuchte Wert nur bei etwa $\frac{1}{12}$ der Würfelkante liegen kann. Mit diesem Wert berechnete Intensitätsdaten sind in Tabelle 3 aus einer Photometerkurve entnommen, relativen Schwärzungswerten für alle Netzebenen mit $q = 20$ bis $q = 62$ gegenübergestellt. Dies ist etwa das Gebiet der untersuchten DEBYE-Aufnahme, innerhalb dessen die Zusatzfaktoren, die in die Intensitätsrechnung eingehen, keine eventuell störenden Einflüsse ausüben können.

Th_3P_4 Kristallisiert also kubisch mit einer Gitterkonstante $a = 8,600 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Der Aufbau erfolgt nach der Raumgruppe T_d^2 . Es befinden sich im Elementarkörper 12 Th- und 16 P-Teilchen. Die 16-zählige Lage enthält einen Parameter, dessen Wert zu $\frac{1}{12}$ bestimmt wurde.

Damit ist also die Struktur des Th_3P_4 vollständig bestimmt und es bleibt nur übrig, sie etwas anschaulicher zu beschreiben. Das kann an Hand einiger Skizzen geschehen, wie sie Abb. 3—5 zeigt.

Tabelle 3

Vergleich berechneter und beobachteter Intensitäten beim Th_3P_4

q	$h\ k\ l$	Berechnete Intensität für $x = \frac{1}{12}$	Schwärzungsfläche aus der Photometerkurve = Höhe · Halbwertsbreite
20	4 2 0	144,9	51,5
22	3 3 2	103,3	39,5
24	4 2 2	32,8	16,5
26	5 1 0 / 4 3 1	155,1	54,6
30	5 2 1	59,2	25,3
32	4 4 0	10,7	6,1
34	5 3 0 / 4 3 3	1,5	—
38	6 1 1 / 5 3 2	255,0	77,5
40	6 2 0	42,1	20,0
42	5 4 1	123,3	46,0
46	6 3 1	56,7	24,3
48	4 4 4	83,5	33,0
50	7 1 0 / 5 5 0 / 5 4 3	4,4	—
52	6 4 0	109,5	42,5
54	7 2 1 / 6 3 3 / 5 5 2	341,0	89,3
56	6 4 2	58,0	25,5
58	7 3 0	42,1	20,0
62	7 3 2 / 6 5 1	108,3	41,0

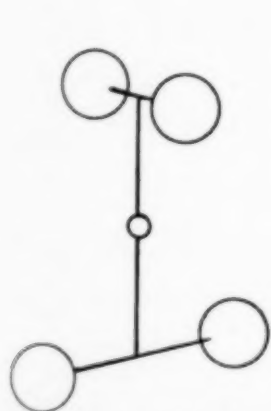


Abb. 3. 4 P-Teilchen (große Kreise) bilden um 1 Th-Teilchen (kleiner Kreis) ein langgezogenes Tetraeder

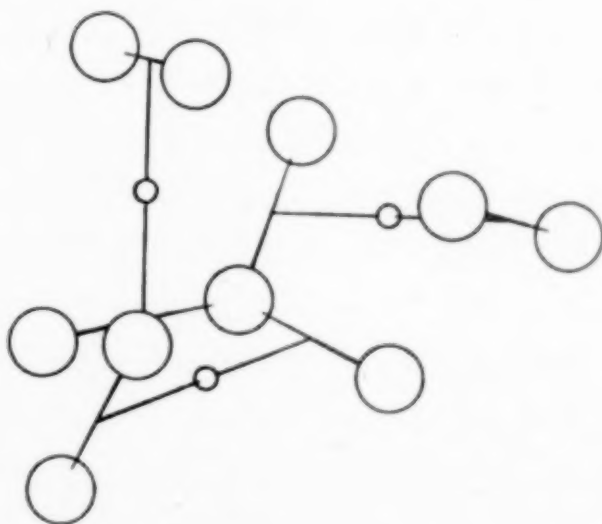


Abb. 4. Jedes P-Teilchen (große Kreise) gehört gleichzeitig zu 3 gleichen Tetraedern, deren Achsen senkrecht zueinander angeordnet sind

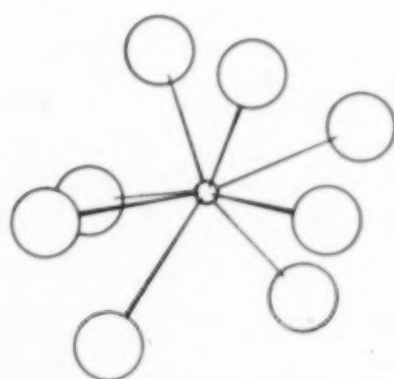


Abb. 5. 8 P-Teilchen (große Kreise) befinden sich in gleichem Abstand von jedem Th-Teilchen (kleiner Kreis)

Unter Abb. 3 ist dargestellt, in welcher Weise jeweils 4 aus Symmetriegründen einem Th-Teilchen zugeordnete P-Teilchen um dieses verteilt sind. Sie bilden langgezogene Tetraeder. Jedes P-Teilchen an der Ecke eines solchen Tetraeders ist aber gleichzeitig Eckpunkt zweier weiterer ebensolcher Tetraeder, deren Achsen zueinander senkrecht angeordnet sind. Dies soll Abb. 4 verdeutlichen. Die vollständige Verteilung von P-Teilchen ist durch diese Kombination

von verketteten Tetraedern derart, daß bei dem aufgefundenen Parameterwert von $\frac{1}{12}$ der Gitterkonstante in gleichem Abstand von jedem Th-Teilchen 8 P-Teilchen sitzen, wie das Abb. 5 veranschaulichen soll. Die aus den Teilchenlagen sich ergebenden Abstände sind dabei:

$$\text{nächster Abstand Th} - \text{P} = 2,98 \text{ \AA},$$

$$\text{nächster Abstand P} - \text{P} = 3,20 \text{ \AA}.$$

III. Die Kristallstruktur des Subphosphids

Wie oben schon ausgeführt ist, erhielt man das Debyeogramm der unteren Phase niemals rein. Es war stets gemischt mit Linien des ThO_2 . Nach Abziehen dieser Fremmlinien bleibt ein Bild zurück, dessen Linienfolge und allgemeiner Intensitätsgang eine große Ähnlichkeit mit der beim ThO_2 beobachteten zeigt. Der Gedanke drängt sich auf, es könne ebenfalls kubisch indizierbar sein, und der Versuch bestätigte diese Vermutung vollauf. Die Indizierung eines solchen Bildes ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Er erscheinen vollständig die Linien eines kubisch-flächenzentrierten Gitters.

Diese so beschriebenen DEBYE-Bilder sind bei Präparaten der Zusammensetzung $\text{ThP}_{0,3}$ bis $\text{ThP}_{0,75}$ erhalten. Ob bei Präparaten mit höherem Phosphorgehalt ebenfalls noch Linien dieser unteren Phase sich zeigen, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, da hier sehr komplizierte Mischbilder aus dem linienreichen Bild des Th_3P_4 und dem des ThO_2 auftreten. Es ist daher nicht direkt möglich anzugeben, welcher chemischen Formel dies neue kubisch-flächenzentrierte Bild zuzuordnen ist. Die Lage der Linien und ebenso die Intensitätsfolge ist in dem ganzen genannten Gebiet keiner Veränderlichkeit unterworfen. Eine einfache Lösung von Phosphor in Thorium würde eine kontinuierliche Verschiebung der Linien des Th mit steigender P-Konzentration zur Folge haben. Das ist sicher auszuschließen.

Weiter führt die Betrachtung der Raumverhältnisse. Einem kubisch-flächenzentrierten Elementarkörper würden 4 Th-Teilchen angehören. Ordnet man diesen 4 Th-Teilchen nun 1, 2, 3 oder 4 P-Teilchen zu und berechnet mit den daraus sich ergebenden Molekulargewichten und der gemessenen Gitterkonstante die zugehörigen Dichten, so kann man diese Werte in Beziehung bringen mit den gemessenen Dichten. Dies ist graphisch vorgenommen in der Abb. 6. Man erkennt sofort, daß sich ein Schneiden der beiden Kurven erst bei der Zusammensetzung $\sim \text{ThP}$ zeigt. Das heißt also, daß erst hier eine Übereinstimmung zwischen Röntgendichte und Pyknometerdichte vorliegt.

Tabelle 4
Indizierung eines Debyeogramms des Präparates ThP_{0,7}

ϑ gem.	Korr.	ϑ korr.	$2\sin^2\vartheta/2$ gef.	I gesch.	Berechnete Werte für:					
					ThO ₂			Subphosphid		
					$2\sin^2\vartheta/2$	q	$(h\ k\ l)_a$	$2\sin^2\vartheta/2$	q	$(h\ k\ l)_a$
28,12	-0,29	27,83	0,1157	m	0,			0,1158	3 β	
31,10	-0,26	30,84	0,1414	st				0,1414	3 α	1 1 1
32,48	-0,25	32,23	0,1541	m ⁺	0,1536	3 α	1 1 1	0,1544	4 β	
35,98	-0,23	35,75	0,1884	stst				0,1886	4 α	2 0 0
37,55	-0,22	37,33	0,2048	ss	0,2048	4 α	2 0 0			
46,43	-0,15	46,28	0,3089	m ⁻				0,3089	8 β	
48,49	-0,13	48,36	0,3355	sss	0,3355	8 β				
51,57	-0,11	51,46	0,3768	stst				0,3771	8 α	2 2 0
53,90	-0,09	53,81	0,4095	s	0,4096	8 α	2 2 0			
54,99	-0,08	54,91	0,4251	s ⁺				0,4247	11 β	
57,55	-0,06	57,49	0,4626	s	0,4613	11 β		0,4633	12 β	
61,25	-0,03	61,22	0,5186	stst				0,5185	11 α	3 1 1
64,19	-0,01	64,18	0,5645	st ⁻	0,5630	11 α	3 1 1	0,5657	12 α	2 2 2
67,41	+0,02	67,43	0,6162	ss	0,6142	12 α	2 2 2	0,6177	16 β	
74,49	+0,08	74,57	0,7339	m ⁻				0,7336	19 β	
75,68	+0,09	75,77	0,7542	m ⁺				0,7542	16 α	4 0 0
76,75	+0,10	76,85	0,7725	m				0,7722	20 β	
79,47	+0,12	79,59	0,8193	ss	0,8192	16 α	4 0 0			
83,84	+0,16	84,00	0,8955	st ⁻				0,8957	19 α	3 3 1
85,62	+0,18	85,80	0,9268	s				0,9266	24 β	
86,53	+0,19	86,72	0,9428	stst				0,9428	20 α	4 2 0
88,24	+0,20	88,44	0,9728	s ⁺	0,9728	19 α	3 3 1			
91,14	+0,23	91,37	1,0239	s	1,0239	20 α	4 2 0			
92,22	+0,24	92,46	1,0429	s ⁺				1,0424	27 β	
97,14	+0,29	97,43	1,1293	stst				1,1289	24 α_1	4 2 2
97,37	+0,29	97,66	1,1333	st	1,1323	27 β		1,1338	24 α_2	
102,90	+0,34	103,24	1,2290	m ⁺	1,2289	24 α				
105,32	+0,37	105,69	1,2704	st				1,2700	27 α_1	5 1 1/3 3 3
105,62	+0,37	105,99	1,2755	m ⁺				1,2756	27 α_2	
110,16	+0,42	110,58	1,3515	m ⁺				1,3513	35 β	
111,86	+0,43	112,29	1,3793	m ⁺	1,3794	27 α_1	5 1 1/3 3 3			
112,25	+0,43	112,68	1,3856	s ⁺	1,3855	27 α_2				
117,37	+0,50	117,87	1,4675	sss	1,4677	35 β				
119,83	+0,52	120,35	1,5053	m ⁺				1,5052	32 α_1	4 4 0
120,23	+0,52	120,75	1,5113	s ⁺				1,5118	32 α_2	
122,43	+0,55	122,98	1,5443	m				1,5444	40 β	
129,61	+0,64	130,25	1,6461	ststst				1,6463	35 α_1	5 3 1
130,17	+0,64	130,81	1,6536	stst				1,6535	35 α_2	
133,22	+0,68	133,90	1,6934	ststst				1,6933	36 α_1	6 0 0/4 4 2
133,79	+0,68	134,47	1,7005	stst				1,7007	36 α_2	
141,23	+0,77	142,00	1,7880	m ⁺	1,7882	35 α_1	5 3 1			
141,99	+0,77	142,76	1,7961	s ⁺	1,7960	35 α_2				
150,92	+0,89	151,81	1,8814	ststst				1,8815	40 α_1	6 2 0
151,94	+0,90	152,84	1,8897	stst				1,8897	40 α_2	

Für das Subphosphid ergibt sich eine Gitterkonstante $a = 5,818 \pm 0,003 \text{ \AA}$

Aus diesem Grunde wurde zunächst einmal geprüft, ob der Intensitätsgang der beobachteten DEBYE-Linien mit dem aus einem ThP-Gitter zu berechnenden Übereinstimmung zeigt. An möglichen

kubisch-flächenzentrierten Gittern für eine Zusammensetzung ThP stehen zur Verfügung der Zinkblende- und der Kochsalz-Typ. Über diese beiden ist eine Entscheidung leicht zu treffen, weil der Strukturfaktor für diese beiden Fälle starke Verschiedenheiten zeigt. Schon eine einfache Proberechnung ergab, daß eine Erklärung der Intensitätsfolge mit dem Zinkblendetyp nicht möglich ist. Wohl aber paßt sich der aus dem Kochsalztyp berechnete Gang der Intensitäten dem beobachteten recht gut an.

Mit dieser Feststellung könnte man sich begnügen, wenn auch die chemische Zusammensetzung die Formel ThP rechtfertigte. Dies ist

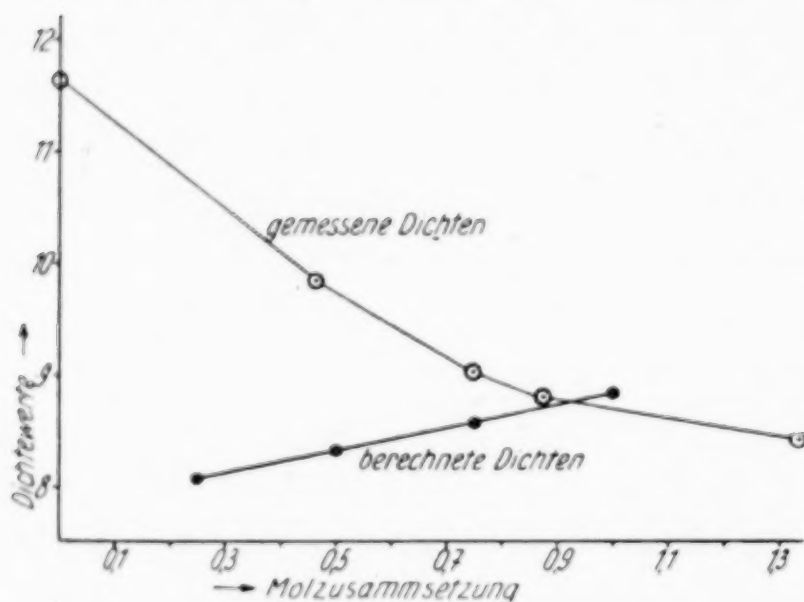


Abb. 6. Vergleich der gemessenen Dichten mit den für verschiedene Molzusammensetzungen und gleiche Gitterkonstante berechneten

aber, wie schon gesagt wurde, nicht der Fall. Es wurde darum weiter gesucht, ob vielleicht ein Gitter mit geringerem P-Gehalt zu finden sei, das ebenfalls den Intensitätsgang richtig wiedergibt. Es muß auch beachtet werden, daß Thorium-Teilchen in flächenzentrierender Lage stets nur Intensitätsbeiträge zu den im flächenzentrierten Gitter erlaubten Reflexen

liefern. Obendrein ist dieser Beitrag wegen der hohen Ordnungszahl des Thoriums im Verhältnis zu dem von den P-Teilchen gelieferten so groß, daß eventuell in einem flächenzentrierten Gitter nicht erlaubte Reflexe, d. h. solche, die nur P-Beiträge erhalten würden, übersehen werden könnten. Es wäre also denkbar, daß nur die Th-Teilchen ein flächenzentriertes Gitter bilden, daß aber die P-Teilchen eine ganz andere Zuordnung besitzen.

Es stellte sich nun bei der Durchprüfung aller in Frage kommenden Raumgruppen, die wenigstens 4 Masseteilchen in flächenzentrierter Lage zulassen, heraus, daß nur noch folgende Anordnungen möglich sind:

1. Lückengitter aus dem NaCl-Typ mit der Zusammensetzung Th_4P_3 .
2. Cu_2O -Typ, also Zusammensetzung Th_2P .
3. Lückengitter aus dem NaCl-Typ mit der Zusammensetzung Th_4P .

Bei den beiden Lückengittern sind die 4 Th-Teilchen nicht strukturell gleichwertig. Sie sitzen aber an Punkten, die eine flächenzentrierte Lage bilden.

Die Punktlagen, auf die sich die Diskussion beschränkt, lauten dann also:

Punktverteilung	Zulässig in den Raumgruppen
1. Th in $000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ P in $\frac{1}{2}00; 0\frac{1}{2}0; 00\frac{1}{2}$	$T^1; Th^1; Td^1; O^1$ und Oh^1
2. Th in $000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ P in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$Th^2; O^2; Oh^4$
3. Th in $000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ P in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$T^1; Th^1; Td^1; O^1; Oh^1$

Die durch diese Anordnungen gegebene Intensitätsfolge erwies sich als nicht im Einklang stehend mit der beobachteten. Es werden für einige Ebenen und zwar für solche, die sicher nicht durch Überlagerung von ThO_2 -Linien oder durch Aufspaltung in die α_1 - und α_2 -Komponente der Beobachtung schwerer zugänglich sind, in der Tabelle 5 die durch Schätzung gewonnenen Intensitätswerte mit den aus den angegebenen Lagen berechneten zusammengestellt. Hinzugefügt sind ebenfalls die Werte, die sich aus dem NaCl-Gitter, dem Zinkblende-Gitter und einem reinen Thorium-Gitter ergeben. Bei der Berechnung sind die üblichen Hilfswerte und Korrekturen (Absorptionsfaktor, Lorenzfaktor und Polarisationsfaktor) benutzt. Die aufgeführten Zahlen stellen relative Werte dar.

Tabelle 5
Intensitätsvergleich für Bilder der unteren Phase

Gitterordnung	Indizes und geschätzte Intensität der verglichenen DEBYE-Linien							
	111 m	200 m ⁺	220 st	311 st	222 m ⁻	400 s ⁺	331 m ⁺	420 stst
NaCl-Gitter ThP	45	50	68	68	35	23	55	93
NaCl-Gitter mit 1 Lücke . . . Th ₄ P ₃	52	50	68	77	35	23	63	93
NaCl-Gitter mit 3 Lücken . . Th ₄ P	68	50	68	98	35	23	82	93
Th allein Th	77	50	68	112	35	23	93	93
Cu ₂ O-Gitter Th ₂ P	77	38	68	112	21	23	93	73
Zinkblende-Gitter ThP	62	29	68	90	21	23	74	55

Man erkennt leicht, daß der Intensitätsgang sich gut nur mit dem aus einem ThP im Kochsalztyp in Übereinstimmung befindet. Einigermaßen paßt sich auch noch der aus einem NaCl-Gitter mit 1 Lücke berechnete Gang dem beobachteten an. Alle übrigen Anordnungen führen jedoch zu direkten Widersprüchen zur Beobachtung.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung würde sowohl bezüglich der Größe des Elementarkörpers (Dichte) wie auch aus der Intensitätsrechnung für die Existenz einer ThP-Phase mit Kochsalzgitter sprechen, deren stöchiometrische Zusammensetzung jedoch außerhalb des Darstellungsbereiches der Phase liegt. Denn es ist auf chemischem Wege weder durch Abbau aus dem Th_3P_4 noch durch Synthese aus den Elementen gelungen, ein Präparat dieser Zusammensetzung herzustellen, das nur die Linien dieser unteren Phase zeigt. Stets war bei Präparaten der Zusammensetzung ThP schon das Röntgenbild des Th_3P_4 zusätzlich vorhanden. In manchen Fällen trat es sogar allein in Erscheinung. Die Erklärung könnte die sein, daß die Bindungskräfte nicht ausreichend sind, um ein Kochsalzgitter voll auszubilden, so daß nur Gitter mit Fehlstellen entstehen. Sind diese Fehlstellen unregelmäßig über die Kristallite verteilt, so würde ihre Einwirkung auf die Intensitäten der DEBYE-Linien gering sein. Stöchiometrisch zusammengesetztes ThP würde somit nur einen idealen Zustand darstellen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. W. BILTZ für das weitgehende Interesse und die vielfache Förderung, die dieser Arbeit von seiner Seite entgegengebracht wurde, meinen besten Dank abstaten.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorg. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1938.

Über die Schmelzpunktsalternation der höheren, einsäurigen Triglyzeride

Von W. GRÜNTZIG

Mit 7 Abbildungen im Text

In einer Mitteilung über die alternierenden Schmelzpunkte in homologen Reihen haben C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen bestimmten polymorphen Formen der einsäurigen, normalkettigen Triglyzeride von C₁₄ bis C₁₈ in den Paraffinketten (Trimyristin, Tripentadecylin, Tripalmitin, Triheptadecylin und Tristearin) engste morphologische Verwandtschaft besteht, und daß bei richtiger Zuordnung der Modifikationen die Alternation in dieser Reihe so wie auch in anderen Reihen²⁾ praktisch verschwindet.

Inzwischen haben sich u. a. C. E. CLARKSON und T. MALKIN³⁾ mit dem Polymorphismus der Triglyzeride beschäftigt und die von C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG^{1,4)} beschriebenen Modifikationen deshalb teilweise in Zweifel gezogen, weil sie sie röntgenographisch nicht nachweisen konnten. Die englischen Autoren haben anscheinend die oben zitierte Arbeit von WEYGAND und GRÜNTZIG¹⁾ nicht gekannt, sie finden im übrigen ein dem dort beschriebenen sehr ähnliches Bild: Alternation bei den stabilen (ihren sogen. β -Formen), monotonen Gang der Schmelzpunkte bei den metastabilen sogen. α - und γ -Formen.

Ich habe im Einverständnis mit C. WEYGAND unsere damaligen Versuche fortgesetzt und erweitert; insbesondere wurden die Glieder C₁₂ und C₁₃ der Reihe (Trilaurin und Tritridecylin) einbezogen; alle Schmelzpunkte wurden kontrolliert und an neuen, in größeren Mengen sorgfältigst gereinigten Proben nochmals bestimmt.

Das Ergebnis ist eine vollkommene Bestätigung unserer Angaben über Zahl und Natur der bei den Triglyzeriden auftretenden

¹⁾ C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 313.

²⁾ Z. B. T. MALKIN, J. chem. Soc. **1931**, 2796; J. W. C. PHILLIPS u. ST. A. MUMFORD, ebenda **1932**, 893; Recueil Trav. chim. Pays.-Bas **52** (1933), 176.

³⁾ C. E. CLARKSON u. T. MALKIN, J. chem. Soc. **1934**, 666.

⁴⁾ C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 304.

Modifikationen, von denen C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} je sieben, C_{13} , C_{15} und C_{17} je vier ausbilden. Auch die Existenz der von CLARKSON und MALKIN als glasig angesprochenen sogen. γ -Formen, die wir als III C-Modifikationen bezeichneten, muß aufrecht erhalten werden.

Die von mir bestimmten Schmelzpunkte können den von CLARKSON und MALKIN¹⁾ angegebenen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden. Die auf Tafel I, gegenüber S. 668 der betreffenden Arbeit, reproduzierten Mikrophotogramme zeigen für Trilaurin und Tristearin Strukturen, die wir in unseren C-Modifikationen finden; CLARKSON und MALKIN haben also möglicherweise II C-Formen photographiert, vielleicht handelt es sich aber auch um Paramorphosen der III C-Formen, vgl. dazu unten S. 317 u. 318.

Das Mikrophotogramm von Trilaurin β ist bei der Reproduktion unkenntlich geworden und bietet keinen Anhalt.

Stellt man die von mir und den englischen Autoren gefundenen Schmelzpunkte jetzt zusammen, so erhält man folgendes Bild: (Tabelle 1).

Tabelle 1

W. u. GR. CL. u. M.	IA	IB	IC	β	IIA	IIB	IIC	α	IIIC	γ
C_{12}	46,5	46,0	45,0	46,4	37,5	37,0	36,0	35,0	15	15
C_{13}				44,0	44,4	43,5	41,0	41,0	24	25
C_{14}	56,5	56,0	54,5	57,0	48,5	48,0	47,0	46,5	32	33
C_{15}				54,0	54,8	53,5	51,0	51,5	39,5	40
C_{16}	65,5	64,5	63,5	65,5	58,0	57,0	55,5	56,0	45,5	45
C_{17}				63,5	64,5	63,0	60,0	61,0	50,5	50
C_{18}	71,0	70,5	69,5	71,5	65,5	65,0	64,0	65,0	55,0	54,5

W. u. GR.: { Schmelzpunkte } nach WEYGAND u. GRÜNTZIG
CL. u. M.: { der polymorphen Triglyzeridformen } nach CLARKSON u. MALKIN

Wie man sofort sieht, herrscht in zweierlei Hinsicht vollständige Übereinstimmung.

1. Die sogen. β -Formen der Triglyzeride C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} von CLARKSON und MALKIN entsprechen durchaus den von uns als IA bezeichneten Formen.

2. Das gleiche gilt für die sogen. γ -Formen und unsere III C-Formen in der ganzen Reihe.

3. Etwas schwieriger ist die Zuordnung für die sogen. α -Formen; doch ist es aus den oben angeführten Gründen denkbar, daß CLARKSON und MALKIN die II C-Formen in Händen gehabt haben, wozu wiederum gut stimmt, daß sie ebenso wie bei den stabilen β - bzw. IA-

¹⁾ C WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 313.

Formen entweder die gleichen oder um etwa $0,5^{\circ}$ von den unseren abweichende Schmelzpunkte finden.

Der eigentliche Unterschied liegt

4. Bei den sogen. β -Formen der Glieder C_{13} , C_{15} und C_{17} . CLARKSON und MALKIN vergleichen sie unmittelbar mit den stabilen Formen der Glieder C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} ; sie finden auch eine qualitative Übereinstimmung der Röntgenlinien, wofür allerdings nur die Diagramme von C_{14} und C_{17} (α) als Beweis wiedergegeben sind. Diese Ähnlichkeit ist äußerst bemerkenswert und auch nach unserer Zuordnung zu erwarten, wenn, wie zu vermuten, CLARKSON und MALKIN die stabilen, unsere II A-Modifikationen der Glieder C_{13} , C_{15} und C_{17} in Händen hatten. Die Schmelzpunkte liegen stets zwischen den von mir für die II A- und die II B-Formen gefundenen, was sehr dafür spricht.

Daß zwischen Modifikationen eines und desselben Formtypus, hier A, engste morphologische Verwandtschaft besteht, ist von C. WEYGAND¹⁾ mehrfach betont worden. Irrtümlich ist unseres Erachtens nur die von den englischen Autoren vorgenommene Zuordnung der β -Formen von C_{13} , C_{15} und C_{17} zu den stabilen (I A-Modifikationen von C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} , die CLARKSON und MALKIN deshalb vollziehen, weil ihnen die II A-Modifikationen dieser Substanzen entgangen waren²⁾.

¹⁾ Vgl. insbesondere C. WEYGAND u. L. MENS DORF, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935), 1826.

²⁾ Die Herren T. MALKIN u. C. E. CLARKSON, denen das Manuskript dieser Arbeit vorgelegen hat, schreiben dazu:

„Die obige Schmelzpunktstabelle zeigt, daß zwischen den Resultaten von MALKIN u. CLARKSON sowie denen von GRÜNTZIG bezüglich der Triglyzeride mit geradzahligen Säureketten im wesentlichen Übereinstimmung herrscht, indem die Formen IA, IIC und IIIC den β -, α - und γ -Formen entsprechen, doch haben wir bis jetzt röntgenographisch keinen Beweis für die Existenz der Formen IB, IC, IIA und IIB gefunden. Es ist indessen aus theoretischen Gründen nicht unbegreiflich, daß die Formen IIA und IIB existieren könnten. Wir ziehen in Erwägung, daß unsere α -Form in demselben eingeschränkten Sinne ein kristallin-flüssiges Glas darstellt, wie die γ -Form eine glasige Flüssigkeit ist, und, da es verschiedene kristallin-flüssige Zustände geben kann, nämlich den nematischen und den smektischen, ist es begreiflich, daß glasige α -Formen mit geringen Schmelzpunktsunterschieden vorkommen.

Was die Glyzeride mit ungeradzahligen Säureketten betrifft, so sind wir nach unseren Röntgenogrammen überzeugt, daß die hochschmelzenden Formen β -Formen sind und IA entsprechen, nicht aber IIA, wie GRÜNTZIG meint.

Nach diesem Versuch, die verschiedenen Auffassungen zu klären, sollen nun insbesondere die von mir beobachteten Formen der Triglyzeride Tritridecylin, Tripentadecylin und Triheptadecylin, C_{13} , C_{15} und C_{17} , genauer beschrieben werden. Für die übrigen bleibt die von WEYGAND und GRÜNTZIG¹⁾ gegebene Darstellung bestehen.

Die Untersuchungen und Messungen wurden wie früher mit dem von C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG²⁾ beschriebenen Mikroskop-Heiztisch ausgeführt. Für Temperaturen unter Zimmerwärme wurde eine Kühleinrichtung benutzt, die aus zwei ineinander gestellten Dewar-Schalen bestand, von denen die innere einen Metallblock trug. Dieser besitzt Bohrungen für die Kühlmittelzu- und abfuhr, für einen Heizdraht und das Thermometer. Die äußere Schale ist durch einen mit entsprechenden Bohrungen versehenen, doppelwandigen Glasdeckel abgeschlossen, der im Gesichtsfeld eine Quarzküvette trägt.

Es bestätigt sich, wie schon gesagt, daß bei den Triglyzeriden C_{13} , C_{15} und C_{17} je vier monotrope, polymorphe Formen vorkommen, von denen je drei nahe beieinander liegende Schmelzpunkte haben, während sie in Kristalltracht und Verhalten wesentlich voneinander

Das geht auch aus der Tatsache klar hervor, daß die Typen IIA, IIB, IIC metastabile Formen repräsentieren.

Kürzlich haben wir röntgenographisch den Beweis für die Existenz der vier von GRÜNTZIG bei den Glyzeriden mit ungeradzahigen Ketten beobachteten Formen erhalten. Sie sind als glasig (γ), α , β' und β bezeichnet worden. Die betreffende Arbeit ist nicht abgeschlossen, aber die Ergebnisse sind den von MALKIN u. MEARA (im Druck, J. chem. Soc.) an gemischten Triglyzeriden gefundenen ähnlich. Die β' -Form unterscheidet sich durch eine schmale Liniengruppe, herrührend von seitlichen Netzebenen-Abständen, von der bereits beschriebenen β -Form (C. E. CLARKSON u. T. MALKIN, J. chem. Soc. 1934, 666), welche die weitere Liniengruppe hervorruft.“

MALKIN u. CLARKSON finden also neuerdings mit der Röntgenmethode mehr Modifikationen als früher; es ist zu hoffen, daß ihnen das auch mit den noch fehlenden bald gelingt. Da derartige Untersuchungen von C. WEYGAND bereits in Angriff genommen sind, mag die Erörterung der noch verbleibenden Meinungsverschiedenheiten auf eine andere Gelegenheit verschoben werden; nur eins muß schon jetzt bemerkt werden: Stabilität oder Metastabilität im eigenen Polymorphensystem kann für die Beurteilung der morphologischen Zusammengehörigkeit von zwei Modifikationen verschiedener Substanzen von keiner Bedeutung sein, wie von C. WEYGAND, vgl. z. B. Anm. 1 (S. 315), mehrfach betont worden ist.

¹⁾ C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 313.

²⁾ C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Mikrochemie **X** (1931), 1; Angew. Chem. **49** (1936), 245.

abweichen. Die vierte, erheblich tiefer schmelzende Modifikation gleicht im Aussehen und im Verhalten weitgehend der dritten, so daß beide als variante Modifikationen¹⁾ anzusprechen sind.

Bei allen drei Triglyzeriden wuchsen die höchstschmelzenden, stabilen Formen aus der Schmelze in Gestalt von Strahlensternen, die sich aus durchsichtigen, klaren Nadeln zusammensetzen; sie ähneln zum Verwechseln den IIA-Formen der Triglyzeride C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} . Sie bilden sich freiwillig in der auf die in der Übersicht, Tabelle 2, angegebenen Temperaturen unterkühlten Schmelze

Tabelle 2

Günstigste Wachstumstemperaturen für die polymorphen Formen des Tritridecyllins, Tripentadecyllins und Triheptadecyllins

	C_{13}	C_{15}	C_{17}
Form IIA	$> 38^{\circ}$	$> 48^{\circ}$	$> 58^{\circ}$
Form IIB	$31-33^{\circ}$	$42-44^{\circ}$	$52-55^{\circ}$
Form IIC	$24-27^{\circ}$	$39,5-40,5^{\circ}$	$50,5-51,5^{\circ}$
Form IIIC	$< 24^{\circ}$	$< 39,5^{\circ}$	$< 50,5^{\circ}$

mit sehr kleiner Keimzahl. Man erzeugt sie bequemer und rascher, indem man zunächst bei noch tieferer Temperatur eine der weniger stabilen Modifikationen entstehen läßt und dann aufheizt. Dabei sinken die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Ausgangsformationen bis auf Null ab, während sich an der Phasengrenzfläche Fest/Flüssig die gewünschte IIA-Formation unweigerlich einstellt, wenn man die geeignete Temperatur einhält.

Die Schmelzpunkte der nächststabilen Modifikationen liegen $0,7-1,5^{\circ}$ tiefer als die der stabilen. Auch ihr Entstehungsintervall liegt etwas tiefer als das der stabilen (vgl. Tabelle 2), doch überschneiden sich die beiden Temperaturbereiche etwas. Wieder gleicht das Wachstum zum Verwechseln dem, das man bei C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} an deren IIB-Formen beobachtet: Durch wedelartige Verzweigungen fügen sich radial angeordnete Nadeln zu ganzrandigen Sphärolithen zusammen, die vielfach eine durch Faserdrillung hervorgerufene rhythmische Bänderung zeigen, wie man sie auch bei den IB-Formationen von C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} findet, die aber bei keinem anderen als dem Formtypus B auftritt. IIB nistet sich auch beim Abkühlen oft in den Schmelzresten zwischen den Nadeln der IIA-Strahlensterne ein, wodurch u. U. ein unscharfes Schmelzen dieser Modi-

¹⁾ C. WEYGAND, Liebigs Ann. Chem. 469 (1929), 241.

Die polymorphen Formen der höheren einsäurigen Triglyzeride

1. Die 3 höchstschmelzenden Formen der „geraden“ Fette

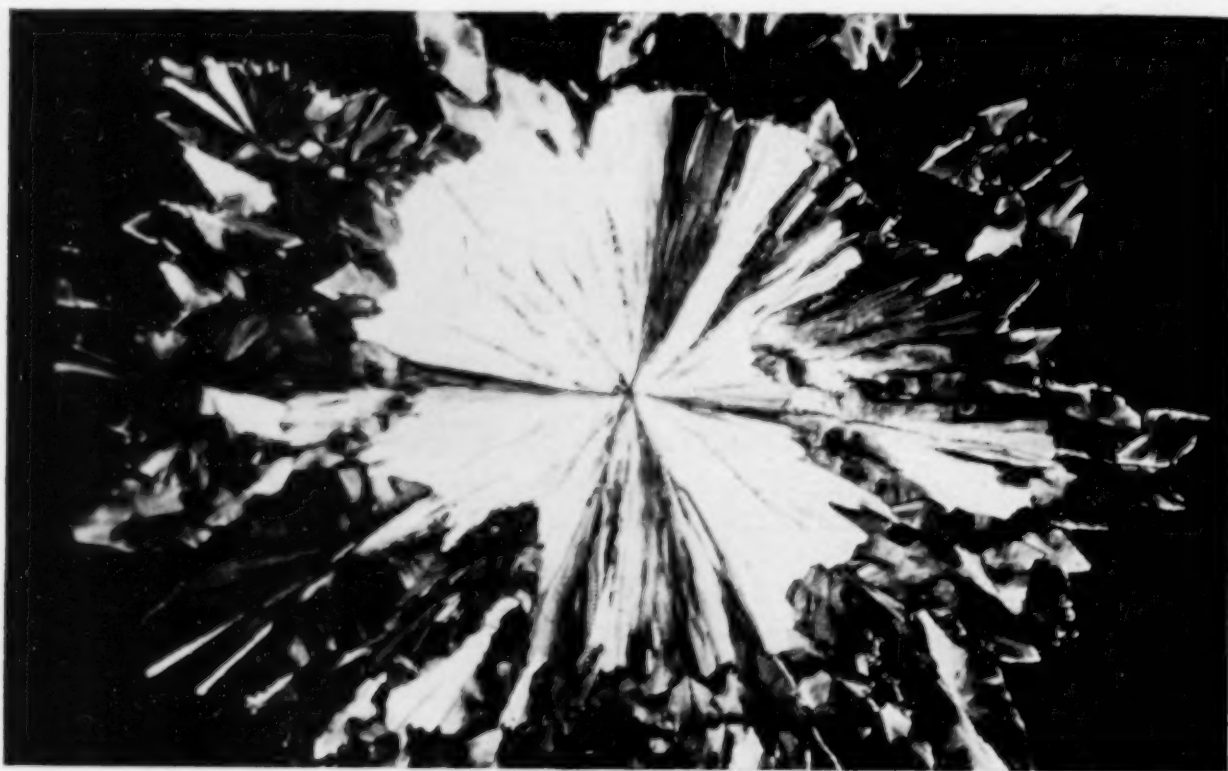


Abb. 1. Die stabile Form IA (Tristearin), Vergr. 150 fach



Abb. 2. Form IB (Trilaurin),
Vergr. 80 fach

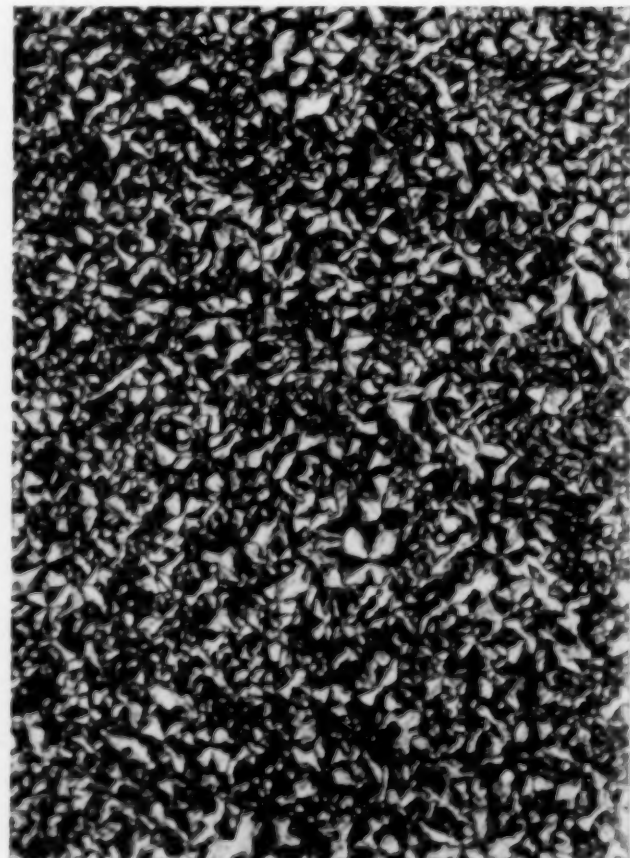


Abb. 3. Form IC (Tripalmitin),
Vergr. 200 fach

fikationen vorgetäuscht wird. Beim Lagern oder schneller beim Tempern dicht unterhalb des Schmelzpunkts wandelt sich IIB pseudo-

2. Die 4 den „geraden und ungeraden“ Fetten gemeinsamen Formen

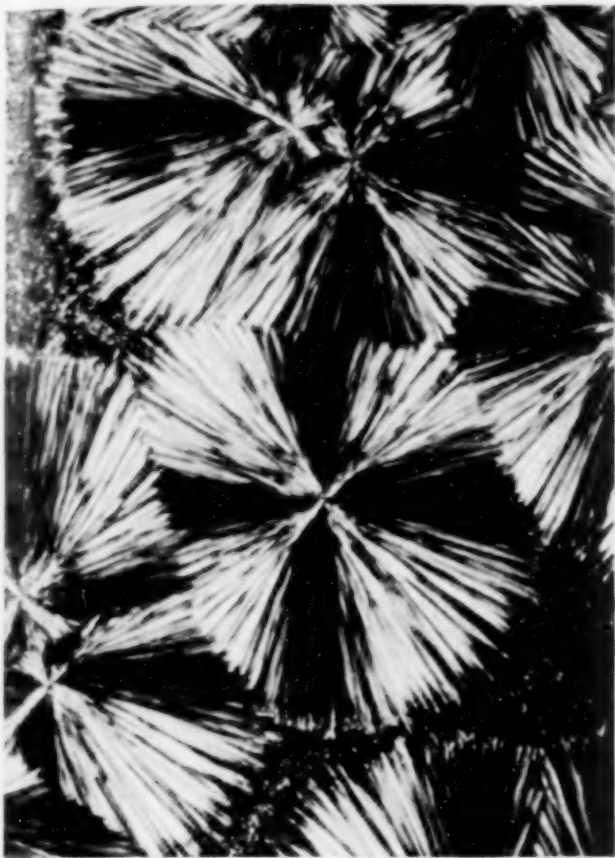


Abb. 4. Form IIA (Tripentadecylin) und mikromorphe Form III, manche Kerne ursprünglich Form IIB, Vergr. 150 fach

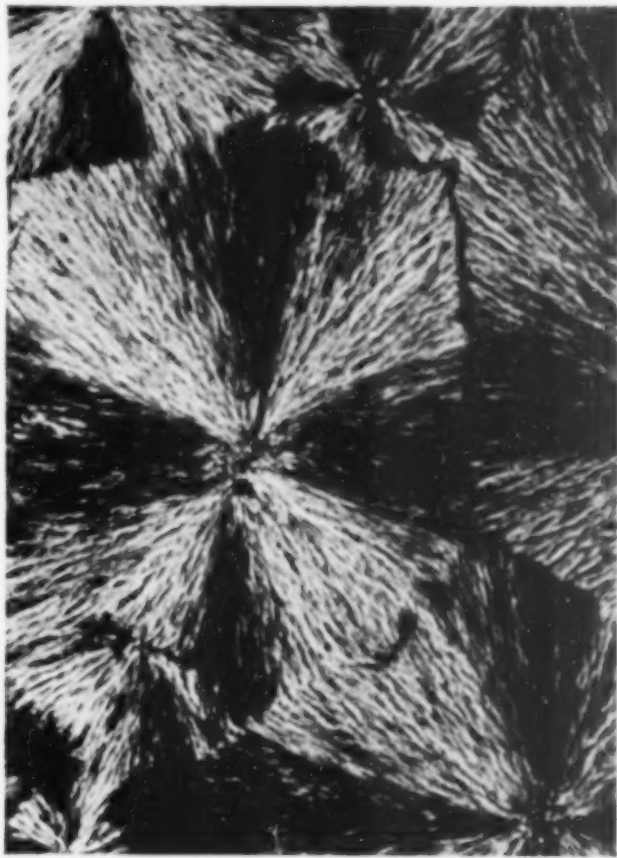


Abb. 5. Form IIB (Tritridecylin), Vergr. 200 fach

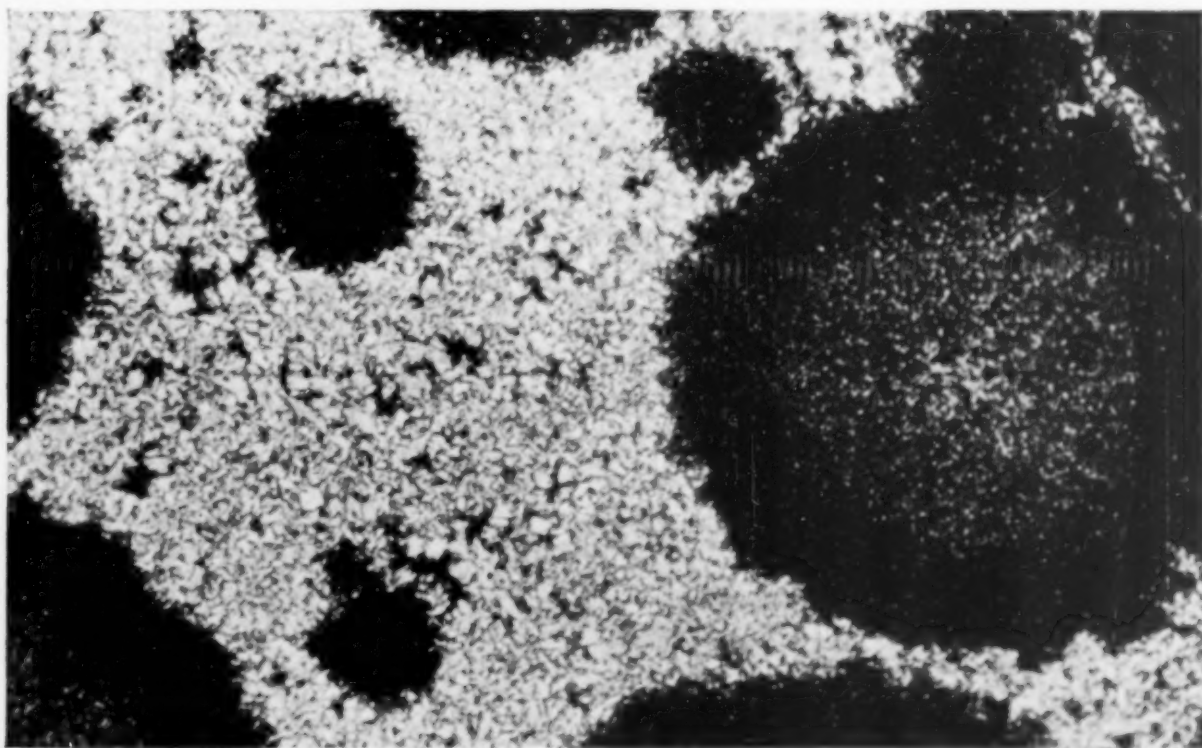


Abb. 6. Form IIC (dunkel) und Form IIIC (hell) (Triheptadecylin) Vergr. 150 fach

morph nach IIA um, wobei die Aggregate sich etwas trüben, was auch im gewöhnlichen Licht zu bemerken ist.

Die nächststabilen Modifikationen schmelzen 3—4,5° tiefer als die stabilen und gleichen vollkommen den IIC-Modifikationen der geraden Fette. Sie bilden schwach grau polarisierende, wenig strukturierte Massen, mitunter findet man auch etwas größere, helle Sphärolithe, die sich wegen der ungemein großen Keimzahl nur selten auszubilden vermögen. Bildungsbedingungen Tabelle 2.

Während also jede dieser drei ersten Formen von den anderen verschieden ist, aber einen unmittelbaren Verwandten unter den

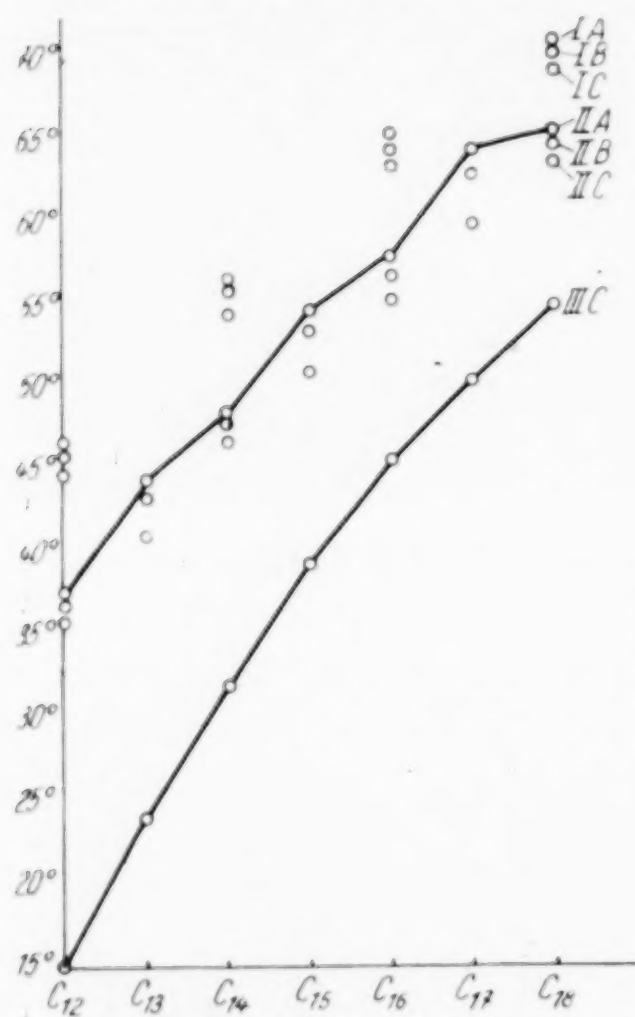


Abb. 7. Schmelzpunkte der Triglyzeride C₁₂ bis C₁₈

metastabilen Modifikationen der geraden Fette hat, ist die vierte und letzte, instabile Modifikation von C₁₃, C₁₅ und C₁₇ der vorangehenden merklich ähnlich. Die Schmelzpunkte liegen 14—20° tiefer als die der stabilen Formen. Diese Formen sind ebensowenig glasig wie die ihnen völlig analogen IIIC-Formen von C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈; bei 1000 facher Vergrößerung erkennt man völlig klar, wie diese Formationen aus winzigen, hellen und glatten Sphärolithen aufgebaut sind. Die Keimzahl ist ungewöhnlich groß, weshalb die Schmelze in bezug auf diese Formen praktisch nicht mehr unterkühlt werden kann. Beim langsamen Erwärmen wandeln sich die IIIC-Formationen fast ohne äußere Erscheinungen

pseudomorph nach den IIC-Modifikationen um, was man am veränderten Schmelzpunkt feststellt.

Hieraus geht klar hervor, daß die vier polymorphen Formen der Triglyzeride C₁₃, C₁₅ und C₁₇ morphologisch in allen Einzelheiten den IIA-, IIB-, IIC- und IIIC-Formen der vier übrigen entsprechen, daß aber für die IA-, IB- und IC-Modifikationen von C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈ keine Analogen zu finden sind.

Besser als durch die Beschreibung erkennt man die Verschiedenheit der Modifikationen an den Mikrophotogrammen der Abb. 1—6. Für jede der vier an den Triglyzeriden C₁₃, C₁₅ und C₁₇ auftretenden Formen ist ein Beispiel gegeben. Zum Vergleich

dienen die drei darüber hinaus an den Triglyzeriden C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} vorkommenden Modifikationen IA, IB und IC.

Infolgedessen ist auch der fluktuierende Gang der Schmelzpunkte, den man an den stabilen Formen dieser homologen Reihe feststellt, kein einfacher Ausdruck für die konstitutiven Zusammenhänge, er ist vielmehr im Sinne von TAMMANN morphologisch bedingt, was zuerst von C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG¹⁾ festgestellt worden ist.

Aber auch beim Vergleich der Schmelzpunkte der als morphologisch korrespondierend erkannten Modifikationen IIA, IIB, IIC und IIIC zeigt sich kein völlig monotoner Gang der Schmelzpunkte über die Reihe, vgl. Abb. 7. Die IIA-Formen schmelzen bei C_{13} , C_{15} und C_{17} deutlich höher, als man erwarten würde, wenn nur das Molekulargewicht ausschlaggebend wäre. Nur die IIIC-Formen nähern sich dem Idealverhalten so weit, wie man es überhaupt fordern kann.

Dieser Befund wird durch neuere Untersuchungen von C. WEYGAND und R. GABLER²⁾ über den Gang der Klär- und Umwandlungspunkte in homologen Reihen kristallin-flüssiger Substanzen leicht verständlich. Nachdem sich gezeigt hat, daß dort in Abhängigkeit vom Ordnungstypus solcher Aggregationen sowohl fluktuierender wie monotoner Gang der Umordnungstemperaturen vorkommt, eröffnet sich die Möglichkeit, von der nun erschlossenen Betrachtungsweise her die offensichtlich viel verwickelteren Zusammenhänge im Bereich der kristallin-festen Formen besser zu verstehen und einem vor mehr als 60 Jahren ausgesprochenen Wunsche A. v. BAYER's³⁾ endlich zu genügen, der als erster die Schmelzpunktsregelmäßigkeiten in homologen Reihen erkannt und zu ihrem Studium aufgefordert hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Überlassung von Mitteln für diese Arbeit zu größtem Dank verpflichtet. Das Chemische Laboratorium der Universität Leipzig stellte mir Proben von Tritridecylin, Tripentadecylin und Triheptadecylin zur Verfügung.

¹⁾ C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 313.

²⁾ C. WEYGAND u. R. GABLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 2399; Naturwiss. **27** (1939), 28.

³⁾ A. v. BAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877), 1286.

Dresden, 2. Volksschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1938.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Kupferchromatlösungen

Von KURT LESCHEWSKI und KLAUS KOTHE¹⁾

Mit 2 Abbildungen im Text

In früheren Mitteilungen²⁾ ist beschrieben worden, welche Bedingungen für die Aufnahme von ruhendem und strömendem Kohlenoxyd in ammoniakalischen Kupfersalzlösungen und für seine Oxydation zu Ammonkarbonat mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck anzuwenden sind. Hierbei hatte das Anion der bisher untersuchten Kupferverbindungen keinen unmittelbaren Einfluß auf den chemischen Kohlenoxydumsatz gehabt. Die folgende Mitteilung betrifft die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Chromate des Kupfers. Es war festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchem Maße das Chromat-Anion in den ammoniakalischen Lösungen seiner Kupfersalze³⁾ sich als Oxydationsmittel gegen Kohlenoxyd wirksam zeigt.

Verwendet wurden in erster Linie basische Kupferchromate, da diese die experimentell günstigste Kohlenoxydabsorption besitzen. Wie bei allen Kupferlösungen, die zunächst nur Cu^{II} -Ion enthalten, ist einige Zeit erforderlich, bis die Kohlenoxydaufnahme beginnt. Diese Zeit ist einmal von der Salzkonzentration und außerdem von der Natur des Anions abhängig. Die beste Kohlenoxydabsorption von allen Kupfer-II-verbindungen zeigen Kupfer-II-hydroxyd und Kupfer-II-karbonat, während die Kupfersalze starker Säuren wesentlich träger reagieren. Auch basisches Kupferchromat ist wegen seines Gehaltes an überschüssigem Kupfer-II-oxyd mehr geeignet als neutrales Salz. Da für Beginn und Verlauf der Kohlenoxydaufnahme in Kupfersalzlösungen die Bildung von Kupfer-I-salz Voraussetzung ist⁴⁾, so

¹⁾ D. 83.

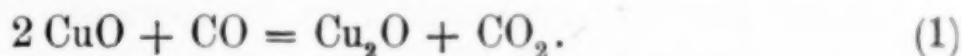
²⁾ K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 113, 130 u. 153; 235 (1938), 369 u. 385; 239 (1938), 180.

³⁾ K. A. HOFMANN u. G. SCHMITT [Ber. dtsh. chem. Ges. 49 (1916), 1660] haben für gasanalytische Zwecke zur Absorption von Kohlenoxyd neben Wasserstoff eine saure Hg^{II} -Chromatlösung verwendet.

⁴⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

hätte unter ungünstigen Umständen beim Kupferchromat die oxydierende Wirkung seines Anions die Bildung von Kupfer-I-salz gänzlich verhindern können. In den untersuchten Kupferchromatlösungen machte sich auch das Chromat-Anion dadurch bemerkbar, daß es Kupfer-I-salz zu Kupfer-II-salz oxydierte. Aber bei geeigneten Versuchsbedingungen ging diese Oxydation nicht so schnell vor sich wie die Anlagerung des Kohlenoxyds an Kupfer-I-salz. Daher war es möglich, Kohlenoxyd mit Kupferchromat in ammoniakalischen Versuchslösungen in Reaktion zu bringen.

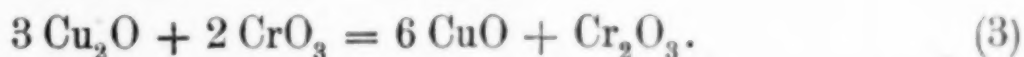
Die Reaktionsfolge besteht, wie auch von anderen Kupferverbindungen her bekannt¹⁾, aus mehreren Vorgängen. Zuerst löst sich das Kohlenoxyd physikalisch in der Versuchslösung. Dann reagiert das komplexe Kupfer-II-Ion mit Kohlenoxyd, wobei dieses zu Kohlendioxyd oxydiert und Cu^{II} zu Cu^{I} reduziert wird:



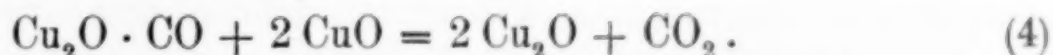
Dieser Vorgang unterliegt einer autokatalytischen Beschleunigung²⁾. Das gebildete Kupfer-I-salz kann jetzt ein Molekül CO anlagern:



wodurch wieder Kohlenoxyd aus dem einfachen Lösungszustand verschwindet und chemisch gebunden wird; aus dem Gasraum über der Lösung wird es jeweils ergänzt. Die Reaktion (2) verläuft schnell, sofern nicht eine andere, störende Umsetzung eintritt, nämlich die von Kupfer-I-Ion mit Chromat:



Außerdem kann das am Kupfer-I-Ion gebundene Kohlenoxyd weiterhin reduzierend wirken:



Doch verläuft diese Reaktion nur langsam und wird durch (3) beeinträchtigt.

Die Umsetzung (3) ist eine der Ursachen für die Verzögerung der Kohlenoxydaufnahme, die bei Kupferchromatlösungen eintritt; sie erfolgt aber, wie schon gesagt, langsamer als die Kupfer-I-salzbildung nach (1). Ist die Kohlenoxydaufnahme in Gang gekommen, wozu etwa 20 Stunden erforderlich sind, so geht die Aufnahme schnell vor sich, wenn die Gasmengen ohne Pausen zugeführt werden

¹⁾ K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

²⁾ H. MÖLLER, l. c.

(vgl. Abb. 1, 1. bis 3. Kurvenast). Läßt man aber das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen (z. B. über Nacht, ohne zu schütteln), so wird ein Teil des gebildeten Kupfer-I-salzes vom Chromat oxydiert; bei gleichbleibender Temperatur bleibt dieser Umsatz innerhalb dieser Zeit unvollständig. Nach solcher längeren Pause ist die Aufnahmegeschwindigkeit zunächst geringer (4. Kurvenast), steigert sich aber wieder. Läßt man dann längere Zeit (z. B. 60 Stunden) stehen, so wird das Kupfer-I-salz vollständig oxydiert und die weitere Aufnahme von Kohlenoxyd stark verzögert (6. bis 11. Kurvenast). Erst wenn das Chromat vollständig zu Cr^{III} -Salz reduziert ist, wobei Abscheidungen von Chrom-III-verbindungen auftreten, schreitet die Kohlenoxydaufnahme nach den Gleichungen (1), (2) und (4) bis zur Sättigung der Lösung fort.

Läßt man auf die ammoniakalische Lösung des basischen Kupferchromats bei Zimmertemperatur Wasserstoff, Sauerstoff oder ihr Knallgasgemisch einwirken, so erfolgt überhaupt keine Aufnahme bzw. Reaktion.

Behandelt man die mit Kohlenoxyd gesättigte Versuchslösung des basischen Kupferchromats mit Sauerstoff, so wird das Cu^{I} schnell zu Cu^{II} oxydiert; das am Cu^{I} angelagerte Kohlenoxyd wird dadurch größtenteils entbunden, so daß eine erhebliche Zunahme des Gasvolumens über der Versuchslösung eintritt. Das Gasgemisch, das nach der ersten Behandlung der Lösung mit Sauerstoff vorliegt, ist frei von Sauerstoff und enthält Kohlenoxyd neben Stickstoff; dieser wird durch Oxydation des Ammoniaks der Lösung gebildet. Das entbundene Kohlenoxyd wird bei längerem Stehen über der Lösung langsam wieder aufgenommen, so daß als Gasrest schließlich nur Stickstoff zurückbleibt. Bei wiederholtem Aufdrücken von Sauerstoff wächst das Gasvolumen wieder an, jedoch nur durch freigesetztes Kohlenoxyd, während die Stickstoffbildung nachläßt.

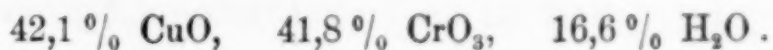
Eine mit Kohlenoxyd gesättigte ammoniakalische Kupferchromatlösung (vergleiche Lösung I) nahm einige 100 cm^3 reinen Sauerstoff auf, wobei die auftretenden festen Abscheidungen von Chrom-III-verbindungen sich nicht wieder in Chromat überführen ließen, d. h. eine Rückbildung des als Ausgangsstoff angewendeten Chromats läßt sich nicht ohne weiteres erreichen. Bestätigt wird diese Feststellung durch das Verhalten einer kupferfreien, ammoniakalischen Aufschlammung von Chrom-III-hydroxyd, die bei Behandlung mit Sauerstoff unter den angegebenen Bedingungen gleichfalls bei wochenlangem Stehen Chromat nur in Spuren erkennen ließ.

Versuchsteil

Ausgangsstoffe. Das für die Versuche verwendete Kohlenoxyd wurde in bekannter Weise durch Eintropfen von reiner Ameisensäure in erwärmte Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde in großen Glasbehältern über Wasser aufbewahrt und die Reinheit regelmäßig durch Gasanalyse¹⁾ geprüft.

Neutrales Kupferchromat²⁾ erhält man in Form eines ziegelroten Pulvers, wenn man 12 g Kupferkarbonat (69% CuO) und 21 g Chromsäure in 15 cm³ Wasser im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Salz wird mit wenig Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und in Ammoniak.

Basisches Kupferchromat³⁾ erhält man durch Eingießen einer siedenden wäßrigen Lösung von Ammonchromat unter Rühren in eine siedende wäßrige Kupfersulfatlösung; dabei fällt gelbbraunes Kupferchromat aus. Da sich beim Sieden der Ammonchromatlösung Ammoniak verflüchtigt, wird durch Zugabe von Ammoniakwasser die Ausbeute verbessert; bei zu großem Überschuß an Ammoniak löst sich das Salz wieder auf. Nach mehrmaligem Ausziehen und Auswaschen mit heißem Wasser wird das basische Kupferchromat bei 105° getrocknet. Es ist in Wasser nur wenig löslich; in Säuren löst es sich leicht mit gelber, in Ammoniakwasser mit tiefdunkelgrüner Farbe. Aus 85 g Ammonchromat in 400 cm³ Wasser und 200 g Kupfersulfat (kristallisiert) in 500 cm³ Wasser erhält man eine Ausbeute von 120 g. Zusammensetzung:



Im allgemeinen bekommt man nach der angegebenen Darstellungsart eine Verbindung, die nach ihren Analysenwerten der Zusammensetzung $4\text{CuO} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nahekommt. Jedoch treten auch bei sorgfältigem Arbeiten leicht Abweichungen auf, die sich schon äußerlich durch Änderung des Farbtons bemerkbar machen.

Die Kupfer- und Chromatkonzentrationen der angewendeten Absorptionslösungen ließen sich leicht variieren. Eine höhere Kupferkonzentration wurde durch Zugabe von Kupferhydroxyd, eine größere Chromatkonzentration durch Zugabe von Ammonchromat erreicht.

Außerdem kamen reinstes Ammonbichromat und Ammonchromat, ferner Chromsäure (schwefelsäurefrei) zur Anwendung.

Als chemisch indifferentes Gas diente Stickstoff (Glühlampenstickstoff mit über 99 %). Der verwendete Sauerstoff (elektrolytisch erzeugt) wurde laufend auf Reinheit geprüft.

Apparatur und Versuchsgang. Als Reaktionsgefäße dienten für die Vorversuche Druckflaschen mit 250 cm³ Inhalt; diese wurden mit 200 cm³

¹⁾ H. BRÜCKNER u. W. GRÖBNER, Gas- und Wasserfach 78 (1935), 269—273. Dem so dargestellten Kohlenoxyd ist zuweilen etwas Wasserstoff beigemischt. Wasserstoff wird aber von keiner der verwendeten Kupferchromatlösungen aufgenommen.

²⁾ S. BRIGGS, Z. anorg. allg. Chem. 56 (1908), 253.

³⁾ F. M. MALAGUTI u. SARZEAU, Ann. chim. phys. (3) 9 (1843), 434; vgl. Gmelins Handb. (VII. Aufl.) Bd. V, Abt. 1, 1189.

der zu untersuchenden Lösung gefüllt und zur Verdrängung der Luft mit Kohlenoxyd durchgespült. Innerhalb der Absorptionsversuche wurden die Flaschen maschinell gleichmäßig geschüttelt.

Für die Hauptversuche wurden als Reaktionsgefäße 4-Kugelpipetten (Hempelpipetten) mit Tubus¹⁾ verwendet, wie sie in der Gasanalyse üblich sind; als Sperrflüssigkeit diente 10% iges Ammoniakwasser. Vor Einfüllung der zu untersuchenden Lösung wurde die Pipette mit Stickstoff gefüllt. Es wurden immer je 100 cm³ Kohlenoxyd aufgedrückt. Die Zeit vom Beginn des Aufdrückens des Gasvolumens auf die Lösung in der Pipette bis zum Zurücksaugen des nicht absorbierten Anteils in die Bürette wurde gemessen.

Analytische Methoden. Das Kohlenoxyd wurde nach den bekannten Methoden der Gasanalyse in Kupfer-I-salzlösungen bestimmt²⁾. Alle angegebenen Gasvolumina sind auf Normalbedingungen reduziert.

Kupfer wurde durch Gewichtsanalyse (Elektrolyse oder als Kupferoxyd) oder auch maßanalytisch (jodometrisch) bestimmt.

Chromat wurde jodometrisch bzw. aus Chrom-III-salz als Chrom-III-oxyd gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes erfolgte durch Destillation aus alkalischer Lösung.

Vorversuche

In Vorversuchen sollte festgestellt werden, ob und in welchem Maße Kohlenoxyd von den zu untersuchenden Lösungen in Abwesenheit von Kupfer-Ionen absorbiert wird. Im Zusammenhange damit wurden die Umsetzungen von Kupfer-I-salz mit Ammonchromatlösungen studiert.

Keine Einwirkung, d. h. keine Kohlenoxydaufnahme, zeigten Ammonchromat (bzw. -bichromat) in Wasser oder Ammoniakwasser, ferner Kupferchromat und basisches Kupferchromat in Wasser, letzteres auch bei Zusatz von Bikarbonat.

Geringe bzw. sehr langsame Kohlenoxydaufnahme bewirkten ammoniakalische Kupferlösungen mit hoher Chromatkonzentration, z. B. neutrales Kupferchromat, ferner basisches Kupferchromat bei Ammonchloridzusatz.

Reichliche, gut meßbare Kohlenoxydaufnahmen zeigte in erster Linie das basische Kupferchromat bei der angegebenen Konzentration in ammoniakalischer Lösung.

Über die Umsetzung von Kupfer-I-salz mit Ammonchromatlösung (unter Ausschluß von Kohlenoxyd) ist mitzuteilen, daß Kupfer-I-salz

¹⁾ Im Zusammenhang mit den früheren und anderen laufenden Untersuchungen ist die Hempelpipette als Reaktionsgefäß beibehalten worden (H. MÖLLER, K. LESCHEWSKI, l. c.).

²⁾ H. BRÜCKNER u. W. GRÖBNER, l. c.

von Chromat in ammoniakalischer Lösung langsam zu Kupfer-II-salz oxydiert wird, während das Chromat dabei quantitativ in Chrom-III-salz übergeht.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kupferchromatlösungen (Hauptversuche)

Die Versuchslösungen I—V enthielten je 5 g basisches Kupferchromat (vgl. S. 328) in 230 cm³ 10% igem Ammoniakwasser gelöst. Die Lösungen II—V enthielten außerdem noch weitere Zusätze. Im Versuch kamen je 230 cm³ dieser Lösungen zur Anwendung.

Lösung ohne Zusätze (Lösung I). Das braune Kupferchromat löst sich gut in 10% igem Ammoniakwasser zu einer tief dunkelgrünen¹⁾ Flüssigkeit. Bei längerem Stehenlassen einer mäßig konzentrierten Vorratslösung scheiden sich dunkelgrüne, stark glänzende Kristalle ab (Abscheidung 1).

Die Lösung enthielt 0,115 g-Atome Kupfer und 0,091 g-Atome Chromat im Liter.

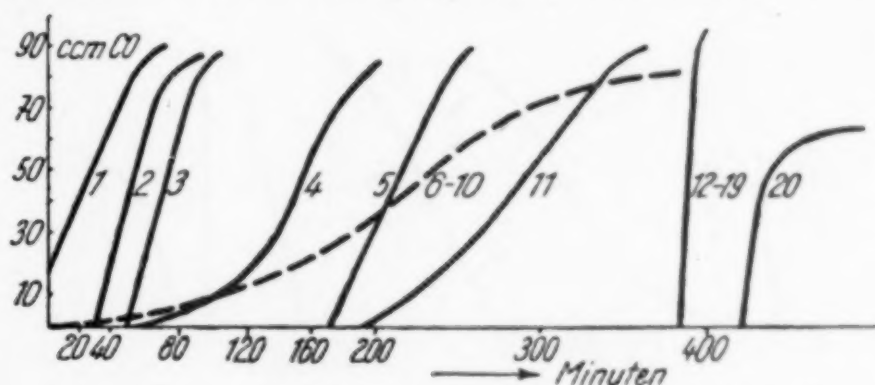


Abb. 1. Kohlenoxydaufnahme in Lösung I
(Einzelabsorptionen von je 100 cm³)

Die Aufnahme des Kohlenoxyds erfolgt mit wechselnder Geschwindigkeit (Abb. 1). Die ersten 100 cm³ Kohlenoxyd wurden immer sehr langsam aufgenommen. Blieb das Gas im Reaktionsgefäß über der Lösung stehen, so stieg die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme nach etwa 20 Stunden stark an. Nach jeder Unterbrechung (4., 6. bis 10. Kurvenast) trat — je nach der Länge der Pause — in der Aufnahme eine Verzögerung ein, die von der laufenden Oxydation der Kupfer-I-Ionen herrührte. Erst nach Aufnahme von etwa einem Liter Kohlenoxyd wurde diese Verzögerung überwunden (11. Kurvenast), da dann alles Chromat reduziert war. Darauf schritt die Aufnahme bis zur Sättigung rasch vorwärts (12. bis 20. Kurvenast).

Veränderungen der Lösung. Nach Aufnahme von etwa 270 cm³ (= 0,338 g CO) begann ein dunkelgrüner, feinkristalliner Niederschlag zu fallen (Abscheidung 2). Dieser enthielt Kupfer, Chrom-III-salz und Karbonat, aber kein Chromat. Das Kupfer

¹⁾ Die Farbe erklärt sich als Mischfarbe aus dem Gelb des Chromats und dem dunklen Blau des Kupfertetramminsalzes.

ging im Verlauf der Reaktion wieder in Lösung; in dem zuletzt bleibenden Niederschlag (Abscheidung 3) war es nicht mehr nachzuweisen. Bei 700 cm^3 ($= 0,875\text{ g CO}$) begann die dunkelgrüne Farbe der Lösung nach blau umzuschlagen, weil die gelbe Chromatfarbe allmählich verschwand, während der Niederschlag selbst grau wurde (Chrom-III-hydroxyd). Bei etwa 1000 cm^3 ($= 1,25\text{ g CO}$) Aufnahme war die Lösung rein blau, und nach 1350 cm^3 ($= 1,69\text{ g CO}$) Aufnahme wurde sie farblos, d. h. das ganze Cu^{II} war zu Cu^{I} reduziert. Das zuerst zu Cr^{III} reduzierte Chromat war zum Teil als Komplexverbindung (hellrotviolett) gelöst. Das zuletzt aufgenommene Kohlenoxyd wurde von dem Kupfer-I-salz angelagert.

Lösung mit Zusatz von Kupfer-I-oxyd (Lösung II). Nach Zusatz von 100 cm^3 ammoniakalischer Kupfer-I-oxyd-Lösung enthielt

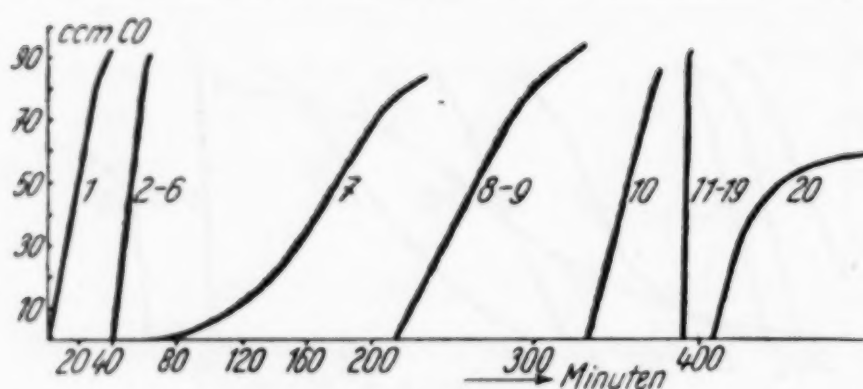


Abb. 2. Kohlenoxydaufnahme in Lösung II
(Einzelabsorptionen von je 100 cm^3)

die Versuchslösung $0,122\text{ g-Atome}$ Kupfer und $0,091\text{ g-Atome}$ Chromat im Liter. Die Kohlenoxydaufnahmen sind in der Abb. 2 wiedergegeben.

Lösung III wurde erhalten durch Zusatz von 100 cm^3 ammo-

niakalischer Kupfer-I-oxyd-Lösung, die mit Kohlenoxyd gesättigt war. Sie enthielt $0,122\text{ g-Atome}$ Kupfer und $0,091\text{ g-Atome}$ Chromat im Liter.

Reaktionsverlauf, Farbe und Niederschläge waren denen der Lösung I (ohne Zusatz) ähnlich. Jedoch war die Aufnahmegeschwindigkeit wesentlich verändert. Durch die von Anfang an verfügbaren Kupfer-I-Ionen wurde die Kohlenoxydaufnahme sofort eingeleitet; anschließend ging die Aufnahme schnell vor sich. Nach dem Stehen über Nacht trat vorübergehend eine Verzögerung ein (Kurvenast 7), ähnlich wie bei Lösung I (Kurvenast 4 der Abb. 1). Dann konnte bei hoher Aufnahmegeschwindigkeit so viel Kohlenoxyd zugeführt werden, daß über das Kupfer-I-salz schließlich alles Chromat reduziert war. Am nächsten Tag entsprach die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme der einer beliebigen Kupferlösung mit Kupfer-I-Ionen, und die Aufnahme ging rasch bis zur Sättigung vonstatten.

Der Unterschied zwischen Lösung II und III bestand nur in der größeren und längeren Verzögerung bei Lösung II vom 7. bis zum 10. Kurvenast.

Lösung mit Zusatz von Kupfer-II-hydroxyd (IV). Die Lösung enthielt 0,560 g-Atome Kupfer und 0,091 g-Atome Chromat im Liter. Die stark erhöhte Kupferkonzentration drängte den verzögernden Einfluß des Chromats merklich zurück. Die Absorption begann schon nach 20 Minuten und ging fast ohne Verzögerung bis zur Sättigung der Lösung mit Kohlenoxyd weiter.

Lösung mit Zusatz von Ammonchromat (V). Die Lösung enthielt 0,115 g-Atome Kupfer und 0,374 g-Atome Chromat im Liter. Der erhöhte Chromatgehalt verhinderte die Kohlenoxydaufnahme fast vollständig, so daß der Versuch nach 25 Tagen abgebrochen wurde; die Gesamtaufnahme betrug bis dahin nur 15 cm³ CO.

Abscheidungen aus den Versuchslösungen

Abscheidung 1. Beim Auflösen des basischen Kupferchromats in 10%igem Ammoniakwasser löste sich das Salz mit dunkelgrüner Farbe auf. Beim Stehenlassen schieden sich tief dunkelgrüne, stark glänzende Kristalle am Boden aus; sie waren nadelförmig und zuweilen bis zu 2 cm lang. Im Wasser lösten sie sich teilweise mit hellgrüner Farbe. Trocken erhitzt, zersetzten sich diese Nadeln unter Aufglühen und Verpuffung, wobei Ammoniakgeruch auftrat.

Zusammensetzung	Ber.	Gef.
CuO	32,1 %	32,3 %
CrO ₃	40,3 %	40,2 %
4NH ₃	27,5(4) %	27,5(8) %

Das entspricht der Formel $\text{CuCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; weitere Untersuchungen dieser Verbindung sind im Gange.

Abscheidung 2. Bei etwa 270 cm³ Kohlenoxydaufnahme begann ein feinkristalliner, grüner Niederschlag zu fallen, der in Wasser unlöslich war; er enthielt Kupfer, Chrom-III-salz und Karbonat. Es handelte sich um ein Gemisch von basischem Kupferkarbonat und Chromhydroxyd, das nicht näher untersucht wurde.

Abscheidung 3. Am Ende der Kohlenoxydaufnahme sammelte sich am Boden der Pipette ein grauer Niederschlag an. An der Luft, besonders nach dem Trocknen bei 105°, färbte er sich grün. Er enthielt nur Chrom-III-salz, kein Kupfer, Ammoniak oder Karbonat; es handelte sich um wasserhaltiges Chromhydroxyd.

Zusammenfassung

Die Aufnahme und Oxydation von Kohlenoxyd in ammoniakalischen Kupfersalzlösungen läßt sich, wenn man von Kupfer-II-hydroxyd bzw. Kupfer-II-karbonat ausgeht, bis zur laufenden Abscheidung von festem Ammonkarbonat¹⁾ entwickeln. Die hier beschriebenen Untersuchungen hatten das Ziel, den zusätzlichen Einfluß eines oxydierenden Anions der Kupfer-II-verbindungen auf die Kohlenoxydaufnahme zu bestimmen. Kohlenoxyd wirkte bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck auf ammoniakalische Lösungen von Kupferchromaten ein.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß Ammonchromat in wäßriger bzw. ammoniakalischer Lösung mit Kohlenoxyd nicht reagiert, desgleichen Lösungen oder Suspensionen von Kupferchromaten in Wasser. Kupfer-I-salz wird vom Chromat-Ion langsam zu Kupfer-II-salz oxydiert, wobei quantitativ Chrom-III-salz entsteht.

Ammoniakalische Lösungen von basischem Kupferchromat (Hauptversuche) nehmen mit wechselnden Geschwindigkeiten Kohlenoxyd in beträchtlichen Mengen auf. Hierbei scheiden sich feste Chrom-III-verbindungen ab, von denen zuletzt Chrom-III-hydroxyd zurückbleibt; dieses läßt sich ohne weiteres nicht mehr zu Chromat regenerieren. Die Aufnahme bzw. Oxydation von Kohlenoxyd in den angewendeten Kupferchromatlösungen bleibt daher im Endergebnis von der Wirksamkeit der Kupfer-Ionen abhängig und erreicht mit den entsprechenden Sättigungszuständen ihr Ende.

Die Vermehrung der Kupfer-Ionen beschleunigt und begünstigt die Kohlenoxydaufnahme im Sinne früherer Erfahrungen, während die Vermehrung von Chromat-Ionen im entgegengesetzten Sinne wirksam ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir aufrichtig für die Bewilligung von Arbeitsmitteln.

¹⁾ K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. B. STEINMANN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 180.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1939.

Über die Reduzierbarkeit des Berylliumoxydes

Von W. KROLL

Mit einer Abbildung im Text

Dieser Gegenstand wurde vom Verfasser bereits verschiedentlich behandelt¹⁾. Im Verlaufe von weiteren Versuchen stellte sich heraus, daß das BeO doch noch in anderer Weise reduziert werden kann, als bisher angenommen wurde. Es war nachgewiesen worden, daß man bei der Reduktion von BeO durch Erdalkalimetalle mit einem Gleichgewicht zu rechnen hat, das von Druck und Temperatur abhängig ist. Dasselbe gilt für die Reduktion von BeO durch hochsiedende Elemente, wie Ti und Zr. Der erste Teil dieser Untersuchung bezieht sich auf die Reduktion von BeO durch Ti im Hochvakuum. Der Vorgang vollzieht sich in ähnlicher Weise wie bei der Reduktion von CaO durch Ti, jedoch mit dem Unterschied, daß keine Legierungsbildung zwischen Ca und Ti eintritt, weil beide Metalle nicht mischbar sind, wogegen im andern Fall eine Verschiebung der Reduktionsverhältnisse durch Bildung der Ti-Be-Legierung eintreten kann. Es wurde bereits früher dargestellt, daß man mit Ca bei Atmosphärendruck, beispielsweise unter Argon, ein sehr reines, warmverformbares, jedoch kaltbrüchiges, weil sauerstoffhaltiges Titan darstellen kann²⁾. Weiterhin ist es bekannt, daß man Titan als Reduktionsmittel für CaO im Hochvakuum verwenden kann, und Mischungen dieses Metalles sowie des Zirkons mit Erdalkalimetalloxyden wurden vielfach als Gettermischungen für die Radioindustrie empfohlen. Diese Calciumumsetzungen sind verhältnismäßig leicht durchzuführen, weil einerseits die Reduktionstemperatur niedrig gelegen ist, 1100—1200°, und weil man weiterhin Eisen als Baustoff für die Behälter verwenden kann, da sich bekanntlich Calcium nicht mit Eisen legiert. Die Durchführung der Reduktion von BeO durch Ti ist hingegen besonders schwierig, weil Be stark exotherme Verbindungen mit Fe bildet, und der Siedepunkt vom

¹⁾ W. KROLL, Wiss. Veröffent. Siemens-Werken 11, Heft 2, S. 88 und Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 301.

²⁾ W. KROLL, Z. Metallkunde 29 (1937), 189.

Be auch im Hochvakuum bei so hohen Temperaturen gelegen ist, daß das technische Eisen, das eventuell als Baustoff für den Reaktionstiegel verwendet werden könnte, zum Schmelzen kommen müßte. Hieraus ergibt sich, daß man die Beschickung in einen BeO-Tiegel füllen muß, der von außen auf etwa 1500° geheizt werden kann. Die

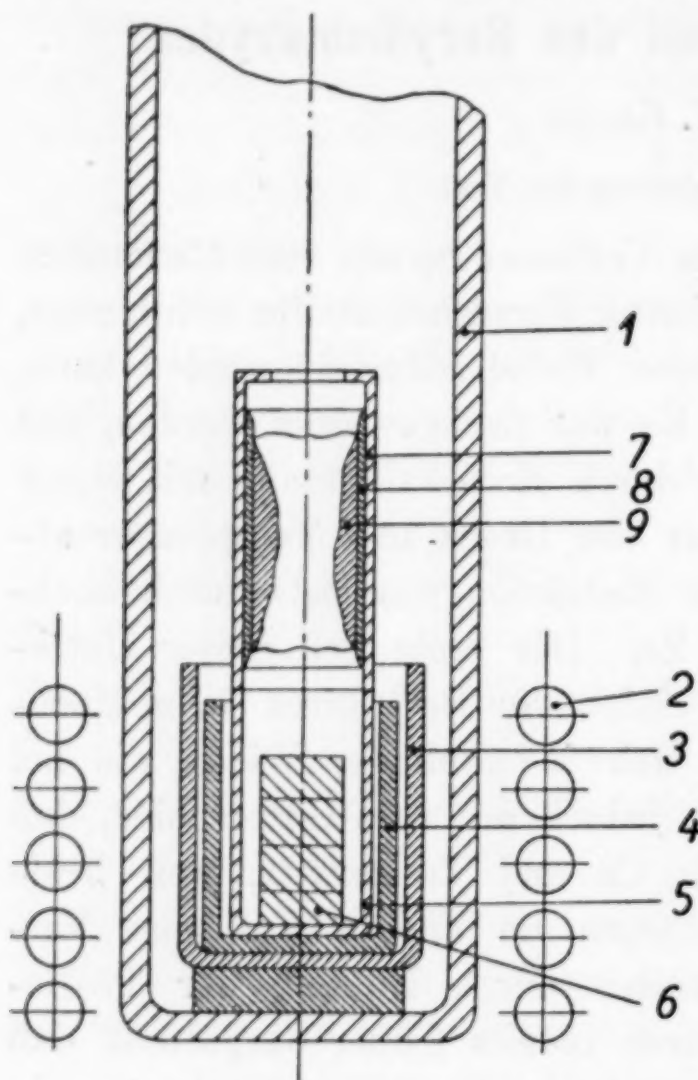


Abb. 1. Anordnung zur Reduktion von BeO mit Ti

- 1 = Quarzrohr,
- 2 = Hochfrequenzspule,
- 3 = BeO-Tiegel, 4 = W-Tiegel,
- 5 = BeO-Reaktionstiegel,
- 6 = Beschickung,
- 7 = BeO-Kondenshaube,
- 8 = Be-Blech, 9 = Be-Pulver

gewählte Anordnung ergibt sich aus der Abb. 1. Das Quarzrohr 1, das auf Hochvakuum unterhalb 0,001 mm Hg leergepumpt wird, befindet sich in einer Hochfrequenzspule 2. In dem Quarzrohr ist ein BeO-Tiegel 3 enthalten, der einen massiven Wolframtiegel 4 aufnimmt. Dieser wird durch Hochfrequenz aufgeheizt, und er überträgt seine Wärme auf den BeO-Reaktionstiegel 5, der die brikkettierte Beschickung 6 einschließt. Auf den Reaktionstiegel ist dicht aufgesetzt eine Kondenshaube 7 aus Berylliumoxyd. Bei etwa 1400° setzt die Umsetzung zwischen dem Ti und dem BeO der Briketts ein, und es entweicht Be-Dampf, der sich in Gestalt eines Bleches 8 in der Kondenshaube abscheidet. Bei weitersteigender Temperatur, die bis 1800° getrieben wurde, schied sich auf diesem Blech ein graues Pulver 9 ab, über das weiter unten berichtet wird.

Die Beschickung bestand aus 15 g BeO + 15 g Ti-Pulver, 99,8% ig. Es wurde darauf hingearbeitet, einen solchen Verlauf der Umsetzung zu erzielen, daß neben freiem Beryllium auch eine bisher freilich unbekannte Verbindung $\text{TiO} \cdot \text{BeO}$ entstehen konnte. Es ist nicht anzunehmen, daß TiO_2 in Anwesenheit von Be-Dampf beständig ist, und es findet ein Abbau mindestens zu TiO statt. Es ist bekannt, vom Verlauf der Umsetzung zwischen BaO und Si, daß

man möglichst auf ein Silikat hinarbeiten muß, um einen guten Nutzeffekt zu erzielen. Denselben Zweck würde hier die Verbindung $\text{TiO} \cdot \text{BeO}$ erfüllen, wenngleich deren Bestehen, wie bemerkt, nicht sichergestellt ist. Es wurden erzielt 1,1 g Be-Blech und 0,6 g graues Pulver. Die Analyse ergab Be-Blech: 94,7% Be, 1,8% Fe, 3,2% Ti. Wie ersichtlich, ist das Be nicht ganz rein. Das verwendete Oxyd war etwas eisenhaltig, Fe sowohl wie etwas Ti ist mit dem Be übergesiedet.

Das graue Pulver wurde mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure kalt behandelt. Es gingen hierbei in Lösung 7,44% Ti und 47,1% Be. Der Rückstand, der aufgeschlossen werden mußte, liefert 30,7% TiO und 17,1% Be, zusammen 102,3%. Das Ti liegt offenbar größtenteils in Gestalt von TiO vor, das die Ausscheidung eines Teiles des Berylliums als Pulver hervorruft. Es lagert sich zwischen die Be-Kriställchen, und hierdurch wird die staubförmige Abscheidung hervorgerufen. Wieviel Ti als Metall oder als niederes Oxyd vorhanden war, ließ sich analytisch nicht nachweisen. Der unbekannte Sauerstoffgehalt ist verantwortlich für den 100% übersteigenden Analysengehalt.

Wie ersichtlich, läßt sich das Be im Hochvakuum durch Titan reduzieren und verflüchtigen, doch wird die Verflüchtigung durch verschiedene Faktoren stark beeinflußt. Bei niedriger Temperatur, etwa 1400°, entweicht verhältnismäßig reiner Be-Dampf. Bis 1800° dunstet in steigendem Maße TiO und die Kondensation erfolgt jetzt in Staubform. Weiterhin bildet sich in der Mischung Be-Ti-Legierung, wie ein Anschliff des Rückstandes zeigte. Offenbar wird diese Legierung nur schwer durch überschüssiges BeO zersetzt. Wahrscheinlich wird man zur Erzielung eines höheren Ausbringens einen größeren Zusatz an BeO wählen müssen. Diese Versuche beweisen, daß man trotz sehr großen Unterschiedes in den Oxydbildungswärmen, BeO durch Ti reduzieren kann [$\text{BeO} = 145,3$; $\frac{1}{2} \text{TiO}_2 = 112,7^1$]. Ähnliches ist ja auch bekannt für die Reduktion von CaO oder MgO durch Si im Hochvakuum.

Die Frage der Reduzierbarkeit von BeO durch Ca oder Mg war schon verschiedentlich geprüft worden. Die bisherigen Schlußfolgerungen waren die, daß eine belangreiche Reduktion, auch in Anwesenheit von Fe, nicht stattfindet. Nun wurde abermals BeO mit destilliertem Ca in Mischung mit wasserfreiem $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$ 75/25 unter Argon auf 1000° erhitzt. Die Mischung hatte nach dem

¹⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. H. KUNZ, Z. anorg. allg. Chem. 218 (1934), 379.

Versuch eine graue Farbe angenommen, und es zeigte sich bei der Nachbehandlung mit sehr verdünnter Essigsäure, daß der größte Teil des vorhandenen Be-Kolloids in Lösung ging. Es wurde angenommen, daß dieses Be durch sehr fein verteilte Metalle gebunden werden kann, wenn man die Temperatur so hoch steigert, daß Diffusion eintritt. LAISSUS hat durch seine Versuche bewiesen, daß die Diffusion von Be, beispielsweise in Fe, verhältnismäßig rasch bei 1000° verläuft¹⁾. Der Zusatz des Flußmittels in Gestalt der Chloride hat den Zweck, das abgeschiedene CaO in Lösung zu bringen. Demnach wurde Carbonyleisenpulver mit BeO und gepulverten, wasserfreien Chloriden der Erdalkalimetalle gemischt, sodann mit Ca-Drehspänen versetzt und in einen dickwandigen Eisentiegel bei hohem Druck mittels einer Presse eingepreßt. In anderen Fällen wurde Ni- oder Cu-Pulver als Zusatz, bzw. Mg als Reduktionsmittel benützt. Die Erhitzung dauerte jeweils etwa 1 Stunde mit Hochfrequenz unter Argonabschluß. Nach dem Versuch ließ sich die stark zusammengesinterte Masse leicht aus dem Tiegel entfernen. Sie wurde mit verdünnter Essigsäure von CaO und Salzen befreit, hierauf im Falle des Nickels oder Eisens mit dem Magneten naß ausgezogen, getrocknet, brikettiert und unter Argon mit Hochfrequenz in BeO-Tiegeln eingeschmolzen. Es ist leider nicht möglich, die Reduktion mit dem Einschmelzen in einem Arbeitsgang zu verbinden, weil einerseits hochschmelzbares CaO entsteht, andererseits, infolge unvollständig verlaufender Umsetzung viel BeO zurückbleibt und schließlich die BeO-CaO-Mischungen auch in Anwesenheit von Chloriden zu hoch schmelzen. Weiterhin greift der Hochfrequenzstrom nicht durch das Metallpulver durch und es müßte unmittelbare Heizung stattfinden. Somit ist man auf das nasse Aufbereiten angewiesen. Die magnetische Nachbehandlung gestattet, beim Eisen, teilweise auch beim Nickel, das Metall größtenteils vom BeO zu trennen. Die nasse Verarbeitung hat zur Folge, daß gewisse Anteile an kolloidalem Be verloren gehen. Von besonderem Wert hat sich auch das Durchmischen der Schmelze unter Argon ergeben, weil hierdurch neue Eisenteile mit Be in Berührung kommen und Ungleichmäßigkeiten ausgeglichen werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hierzu sei erläuternd bemerkt: Bei der magnetischen Aufbereitung bzw. beim Naßverfahren geht etwas Metall verloren. Der praktische Nutzeffekt auf Be wurde berechnet auf Grund des Ausbringens an geschmolzenem Metall, also einschließlich der erwähnten Aufberei-

¹⁾ J. LAISSUS, Rev. Métallurg. 1935, 293—351, 401.

Tabelle 1

Nr.	Grund- metall g	Reduktions- mittel g			75 % 25 % CaCl ₂ /BaCl ₂	NaCl/MgCl ₂ 40 % 60 %	Aus- bringen		Prak- tischer Nutzeffekt Be %	Theore- tischer
		Mg	Ca	BeO			g	% Be		
1	Fe 20		42	25	120 g		21	22,97	53,4%	57,4%
2	Fe 40		100	50	200 g (gerührt)		48	21,7	57,6	60,2
3	Fe 20	28		25		100 g	15	13,47	22,3	32,7
4	Ni 20		42	25	120 g		17	20,03	38,5	47,0
5	Cu 20		42	25	120 g		16	0,0 Ca 8,57 1,25 Ca	15,0	21,0

tungs- und Umschmelz-Verluste. Rechnet man zurück auf ein 100%iges Ausbringen am Grundmetall mit dem angegebenen Be-Gehalt, so kommt man zu dem Zahlenwert des in der letzten Spalte angegebenen „theoretischen“ Nutzeffektes, der stets etwas höher ist. Der günstige Einfluß des Durchrührens ist aus Versuch Nr. 1 und 2 ersichtlich. Im letztgenannten Fall verbessert sich der Nutzeffekt um etwa 3%. Magnesium als Reduktionsmittel für BeO in Anwesenheit von Eisen arbeitet ungünstig (Versuch Nr. 3), weil das gebildete MgO durch die Naßbehandlung kaum entfernt werden kann, und eine Menge Legierung bei der magnetischen Aufbereitung in den Oxyden zurückbleibt. An sich dürfte die Reduktionskraft des Mg auch stark hinter derjenigen des Ca zurückstehen. Immerhin ist es beachtenswert, daß etwa $\frac{1}{3}$ des Be reduziert werden konnte. Ungünstiger verlief der Ca-Versuch mit Nickelzusatz (Versuch Nr. 4); der Nutzeffekt liegt um etwa 13% tiefer als bei den Versuchen mit Eisen. Dies liegt teilweise daran, daß Nickel beim BeO zurückblieb, weil das Metall nicht so stark magnetisch ist als Fe. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß alles Ca aus dem Nickel entfernt werden konnte. Bekanntlich legiert sich Ca und Ni gut. Beim Umschmelzen ist dieses Ca vollkommen beseitigt worden. Der Versuch, BeO in Anwesenheit von Cu-Pulver zu reduzieren (Versuch Nr. 5) lieferte das schlechteste Ergebnis. Es verblieb eine Menge Ca beim Cu und der praktische Nutzeffekt erreichte nur 15%.

Die beschriebenen Verfahren sind für die Herstellung von Be-Legierungen im Laboratorium geeignet, doch dürfte es technisch wenig aussichtsvoll sein, in dieser Weise vorzugehen, weil die Umsetzungen tatsächlich nur bis zu einem bestimmten Punkt verlaufen, so daß eine Menge unschmelzbares BeO in der Mischung zurückbleibt. Dieses verursacht bei der magnetischen und nassen Aufbereitung Metallverluste.

Zusammenfassung

BeO ist durch Ti bei etwa 1400° im Hochvakuum reduzierbar. Es destilliert Be in eine Kondensvorlage über. Das Metall scheidet sich in derselben in Gestalt eines dichten Überzuges ab, so lange die Temperatur nicht gesteigert wird. Bei höherer Temperatur entweicht TiO, das eine pulverförmige Ablagerung des Be in sehr unreiner Form hervorruft. — Das hochsiedende Metall Titan und sicherlich auch Zirkon, das eine noch größere Sauerstoffaffinität besitzt als Titan, können demnach als Reduktionsmittel für Berylliumoxyd verwendet werden, trotz ihrer untergeordneten Sauerstoffaffinität, sofern man die Umsetzung bei genügend hoher Temperatur im Hochvakuum vornimmt, wobei das Beryllium dampfförmig entweichen kann. BeO kann durch Ca bzw. Mg reduziert werden, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von sehr fein verteilten Metallpulvern und bei so hoher Temperatur vollzieht, daß das Be in das Metall eingetempert wird. Die Umsetzung wird unter Argon und in Anwesenheit von Chloriden ausgeführt. Die Schmelzen werden magnetisch (Fe, Ni) und naß aufbereitet, die getrockneten Metallpulver werden hiernach brikettiert und unter Argon eingeschmolzen. Am günstigsten ist die Umsetzung zwischen Eisenpulver, BeO und Ca, wobei Nutzeffekte von 60%₀ verzeichnet wurden. Auch Ni-Be ist in dieser Weise Ca-frei herstellbar, wogegen die Reaktion mit Cu ein stark verunreinigtes, Ca-haltiges Cu-Be liefert. Mg ist als Reduktionsmittel weniger geeignet, weil der Nutzeffekt infolge Bildung von säureunlöslichem MgO und den damit verknüpften Metallverlusten bei der magnetischen und nassen Aufbereitung sehr sinkt.

Luxemburg, Laboratorium Bel' Air.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1939.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 87.¹⁾**Über die Phosphide des Kupfers²⁾**

Von HAAKON HARALDSEN

Mit 2 Abbildungen im Text

Wie es bei der wissenschaftlichen und technischen Bedeutung des Systems Kupfer/Phosphor verständlich ist, liegt bereits eine umfangreiche Literatur darüber vor, in der sich zahlreiche Angaben über angeblich existierende Kupferphosphide bestimmter Zusammensetzung finden. Eine ausführliche Zusammenstellung der bis 1932 erschienenen Ergebnisse findet sich bei H. HARALDSEN³⁾. Danach ergibt sich folgende

¹⁾ Beitrag 86 vgl. FR. WIECHMANN, M. HEIMBURG u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 129.

²⁾ Gold/Phosphor, Silber/Phosphor und Kupfer/Phosphor waren die ersten Metall/Phosphor-Systeme, die im Rahmen der Arbeiten zur systematischen Verwandtschaftslehre in Hannover von 1930 an durch den Verfasser der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind. Über Gold/Phosphor und Silber/Phosphor hat H. HARALDSEN auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Wien eine Mitteilung gemacht [H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 53., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37 (1931), 502] und über das Gesamtthema vor der Norwegischen Akademie der Wissenschaften, sowie gleichlautend in seiner Dissertation (Skr. Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, Mat.-Naturv. Kl. 1932, Nr. 9; Dissertation Göttingen 1932). Die letztgenannten Veröffentlichungen sind in der deutschen Literatur wenig bekannt geworden; das Chemische Zentralblatt hat sie nicht referiert und M. HANSEN erwähnt in seinem Buch über Zweistofflegierungen die Arbeit über das System Kupfer/Phosphor nur auf Grund eines Referats im J. Inst. met. London 53 (1933), 622 mit dem Bemerkung, daß ihm die Originalarbeit nicht zugänglich war. Nun hat H. HARALDSEN seitdem das Kapitel Kupfer/Phosphor durch Auswertung röntgenographischer Messungen und Untersuchung magnetischer Eigenschaften erweitert; er folgt einer Anregung von Professor W. BILTZ, jetzt in dieser Zeitschrift über das ergänzte Kapitel seiner Dissertation zu berichten.

³⁾ H. HARALDSEN, Skr. Norske Videnskaps-Akademi Oslo, Mat.-Naturv. Kl. 1932, Nr. 9. Vgl. auch M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 594, wo besonders das Teilsystem Cu/Cu₃P berücksichtigt worden ist. Bezüglich der älteren Literatur vgl. ebenfalls GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. (1909), V, 1, 958 ff.

Übersicht über die auf trockenem Wege darstellbaren Kupferphosphide, die als definierte Verbindungen betrachtet worden sind:

Cu_3P : H. ROSE (1826); A. SCHRÖTTER (1849); H. HVOSLEF (1856); F. A. ABEL (1865); E. PRIWOZNIK (1885); E. RUBENOWITSCH (1899).

Cu_5P_2 : A. GRANGER (1891); E. RUBENOWITSCH (1899).

Cu_2P : A. SCHRÖTTER (1849); H. HVOSLEF (1856); A. GRANGER (1898); G. MARONNEAU (1899).

Cu_3P_2 : H. ROSE (1826); B. REINITZER, H. GOLDSCHMIDT (1881).

CuP : H. ROSE (1832); O. EMMERLING (1879); H. GOLDSCHMIDT (1881).

CuP_2 : A. GRANGER (1895).

Die bunte Mannigfaltigkeit der hiernach existenzfähigen Kupferphosphide zeigt deutlich, wie notwendig eine systematische, mit modernen Methoden durchgeführte Untersuchung des Systems Kupfer/Phosphor war. Als die ersten haben A. H. HIORNS¹⁾, E. HEYN und O. BAUER²⁾ diese Aufgabe mit den Methoden der thermischen Analyse in Angriff genommen. Die Untersuchungen dieser Autoren betrafen ausschließlich das Konzentrationsgebiet von 0 bis etwa 15% Phosphor, da nur hier die Kupfer/Phosphorlegierungen geschmolzen werden können, ohne Phosphor zu verlieren. Sie fanden übereinstimmend, daß Cu_3P die einzige Verbindung in diesem Gebiet ist. Die Existenz dieser Verbindung wurde ferner von HEYN und BAUER durch Dichte- und Potentialmessungen, von W. HAKEN³⁾ durch Messungen der Thermokraft und schließlich von H. MOSER, K. W. FRÖHLICH und E. RAUB⁴⁾ durch erneute thermische Analyse sichergestellt.

Mit der Frage der phosphorreichereren Phosphide beschäftigten sich in neuerer Zeit C. A. EDWARDS und A. J. MURPHY⁵⁾, die jedoch, ähnlich den früheren Autoren, nicht weit über ein bloßes präparatives Probieren hinauskamen. Ihre Angaben über die Existenz der beiden Verbindungen Cu_5P_2 und CuP sind deshalb mit derselben Willkür behaftet wie die älteren Angaben. Erst mit Hilfe der tensi-

¹⁾ A. H. HIORNS, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 25 (1906), 616.

²⁾ E. HEYN u. O. BAUER, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 129.

³⁾ W. HAKEN, Ann. Phys. [4] 32 (1910), 291.

⁴⁾ H. MOSER, K. W. FRÖHLICH u. E. RAUB, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932), 225.

⁵⁾ C. A. EDWARDS u. A. J. MURPHY, J. Inst. Met. (London) 27 (1922), 183.

metrischen und röntgenographischen Methoden ist, wie im folgenden gezeigt wird, ein sicherer, eindeutiger Nachweis der höheren Kupferphosphide ermöglicht worden. Diese beiden Methoden führten übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß im System Kupfer/Phosphor im Gegensatz zu den vielen Angaben der Literatur nur zwei definierte chemische Verbindungen vorhanden sind:

1. Das in der Schmelze beständige, schon durch thermische Analyse nachgewiesene Trikupferphosphid Cu_3P ;

2. das im Gleichgewicht mit den Elementen existenzfähige Kupferdiphosphid CuP_2 .

Alle die übrigen in der Literatur beschriebenen Kupferphosphide Cu_5P_2 , Cu_2P , Cu_3P_2 , CuP sind Zufallsprodukte gewesen, die ihre Zusammensetzung den zufällig gewählten Versuchsbedingungen verdanken und deshalb nicht als eigene Phasen zu betrachten sind.

I. Darstellung und Analyse von Kupfer-Phosphorpräparaten

Präparatives. Zur Herstellung des für die vorliegenden Untersuchungen benutzten fein verteilten Kupfers wurde elektrolytisch dargestelltes Kupfer (pro analysi, Mercks garantierte reine Reagenzien) in 30%iger Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Aus dem Nitrat stellte man durch Erhitzen im elektrischen Ofen das Oxyd dar, das 15 Stunden lang auf 850° geglüht wurde, ehe man es durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur wieder in Metall überführte.

Über den verwendeten roten Phosphor vgl. E. HEINERTH und W. BILTZ¹⁾.

1. Zur Synthese des Trikupferphosphids (Cu_3P) erhitze man die berechneten Mengen Kupfers und roten Phosphors in evakuierten, abgeschmolzenen „Supremaxglasröhrchen“ 20 Stunden lang auf 640° . Da das so erhaltene Präparat ein deutlich inhomogenes Aussehen hatte, wurde es in einem evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen zum Schmelzen gebracht und weiter 5 Stunden lang auf 1000° erhitzt. Eine Analyse ergab 85,63% Kupfer, anstatt theoretisch für Cu_3P 86,00%. Das fehlende wurde hinzugesetzt, das ganze nochmals geschmolzen und bei 980° 18 Stunden lang getempert. — Das Präparat hatte ein völlig metallisches Aussehen. Es war silberglänzend, sehr hart, aber spröde und ließ sich deshalb, wenn auch schwierig, pulverisieren. In Salpetersäure war es leicht löslich. Analyse vgl. Tabelle 1.

¹⁾ E. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931), 168.

2. Um das Kupferdiphosphid (CuP_2) präparativ darzustellen, ging man von einer Kupfer-Phosphorlegierung aus, die, wie eben beschrieben, dargestellt war und deren Kupfergehalt laut Analyse 85,13 % betrug. Diese Legierung wurde mit der für die Zusammensetzung CuP_2 genau berechneten Menge Phosphors gemischt und in einem Quarzglasröhrchen 24 Stunden lang auf 600° erhitzt. Man erhielt so ein grauschwarzes, körniges Pulver, das kein ausgesprochen metallisches Aussehen besaß. Es löste sich langsam in kochender Salpetersäure (spez. Gew. 1,2).

3. Es gelang, ein drittes, noch phosphorreicherer Präparat darzustellen, indem man eine bekannte Menge einer ähnlichen phosphorarmen Kupfer-Phosphorlegierung, wie unter 2. beschrieben, zusammen mit der für eine Verbindung CuP_3 berechneten Menge Phosphors 24 Stunden lang auf 500° und dann direkt anschließend 24 Stunden lang auf 450° erhitzte. Es blieb ein kleiner, nicht in Reaktion getretener Phosphoranteil übrig, der durch Abfächeln in der leeren Spitze des Einschmelzrohres kondensiert wurde. — Das Präparat war ein lockeres, schwach zusammengesintertes, schwarzes Pulver, das einwandfrei homogen aussah. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{CuP}_{2,91}$ (vgl. Tabelle 1).

Die Verwendung einer phosphorarmen Kupfer-Phosphorlegierung als Ausgangsmaterial für die Darstellung der phosphorreichen Präparate erwies sich als notwendig, weil es bei größeren Phosphoreinwaagen schwierig war, direkt aus metallischem Kupfer und rotem Phosphor einwandfreie homogene Präparate zu bekommen.

Analytisches. Die Bestimmung von Kupfer und Phosphor erfolgte immer in zwei verschiedenen Proben, um die Einwaage mit Rücksicht auf den zu bestimmenden Bestandteil besser dosieren zu können.

Zur Kupferbestimmung wurde die salpetersaure Lösung des Phosphids zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Kupfer elektrolytisch in salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Harnstoff wie üblich abgeschieden.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde der Rückstand der eingedampften salpetersauren Lösung mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und das Kupfer als Sulfid gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wurde dann nach dem Eindampfen der Phosphor mit Magnesiamischung wie üblich gefällt.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das phosphorreiche Präparat $\text{CuP}_{2,91}$ wurde für die tensimetrische Analyse verwendet, die beiden übrigen Präparate für Röntgenaufnahmen, Dichtebestimmungen und magnetische Untersuchungen.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Kupfer-Phosphorpräparate

	Präparat 1 Cu_3P		Präparat 2 CuP_2		Präparat 3 $\text{CuP}_{2,91}$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
% Cu	85,98	86,00	50,63	50,59	41,34
% P	14,02	14,00	49,35	49,41	58,66
Summe	100,00	100,00	99,98	100,00	100,00
Cu : P	1 : 0,33		1 : 2,00		1 : 2,91

II. Tensimetrische Analyse

Isothermer Abbau. Ein Ziel der systematischen Verwandtschaftslehre ist es u. a., die obere Grenzverbindung des betreffenden Systems festzulegen. Bei den Systemen mit einer flüchtigen Komponente ist man deshalb bestrebt, die Versuchsbedingungen so zu gestalten, daß die größtmöglichen Mengen dieser Komponente in Reaktion treten können. Dies versucht man erstens dadurch zu erreichen, daß man bei der präparativen Darstellung die beiden Komponenten in einem verhältnismäßig großen Atomverhältnis bei nicht zu hoher Temperatur längere Zeit aufeinander einwirken läßt und zweitens dadurch, daß man, wie z. B. für das System Silber/Phosphor beschrieben¹⁾, dem so gewonnenen Präparat im Tensimeter selbst eine Nachbehandlung mit der flüchtigen Komponente unterwirft, ehe man den isothermen Abbau anfängt.

In dem vorliegenden Falle war das Präparat $\text{CuP}_{2,91}$ Gegenstand einer solchen Nachbehandlung. Mit Hilfe von zudestilliertem Phosphor erzeugte man im Tensimeter einen Phosphordampfdruck von 650 bis 700 mm, während gleichzeitig die Temperatur im Reaktionsgefäß des Tensimeters auf 450—500° gebracht wurde. Man setzte die Erhitzung unter diesen Bedingungen 65 Stunden lang fort, kühlte dann im Laufe von 12 Stunden von 450 auf 260° und weiter auf Zimmertemperatur ab. Dabei destillierte der vorhandene Phosphor, der nicht schon vorher von der Substanz gebunden war, in das Substanzgefäß hinein. Als Ausgangsprodukt für den tensimetrischen Abbau erhielt man so ein mit einem großen Phosphorüberschuß vermischtes, phosphorreiches Kupfer-Phosphorpräparat.

¹⁾ H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37 (1931), 504; vgl. ebenfalls H. HARALDSEN, Skr. Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, Mat.-Naturv. Kl. 1932, Nr. 9, S. 13.

Das Atomverhältnis Cu:P dieses Präparates ergab sich aus der Zusammensetzung des Endproduktes der Abbauprobe und den abgebauten Phosphormengen zu 1:4,24. Das Endprodukt selbst war durch Abbau des Bodenkörpers bei 762° bis zum Drucke Null erhalten. Es war ein graues, metallisch aussehendes Pulver, das nicht geschmolzen war. Laut Analyse enthielt es 84,42% Kupfer und 15,60% Phosphor, entsprechend einer Zusammensetzung $\text{CuP}_{0,38}$. Das untersuchte Konzentrationsgebiet umfaßt somit $\text{CuP}_{4,24}$ bis $\text{CuP}_{0,38}$.

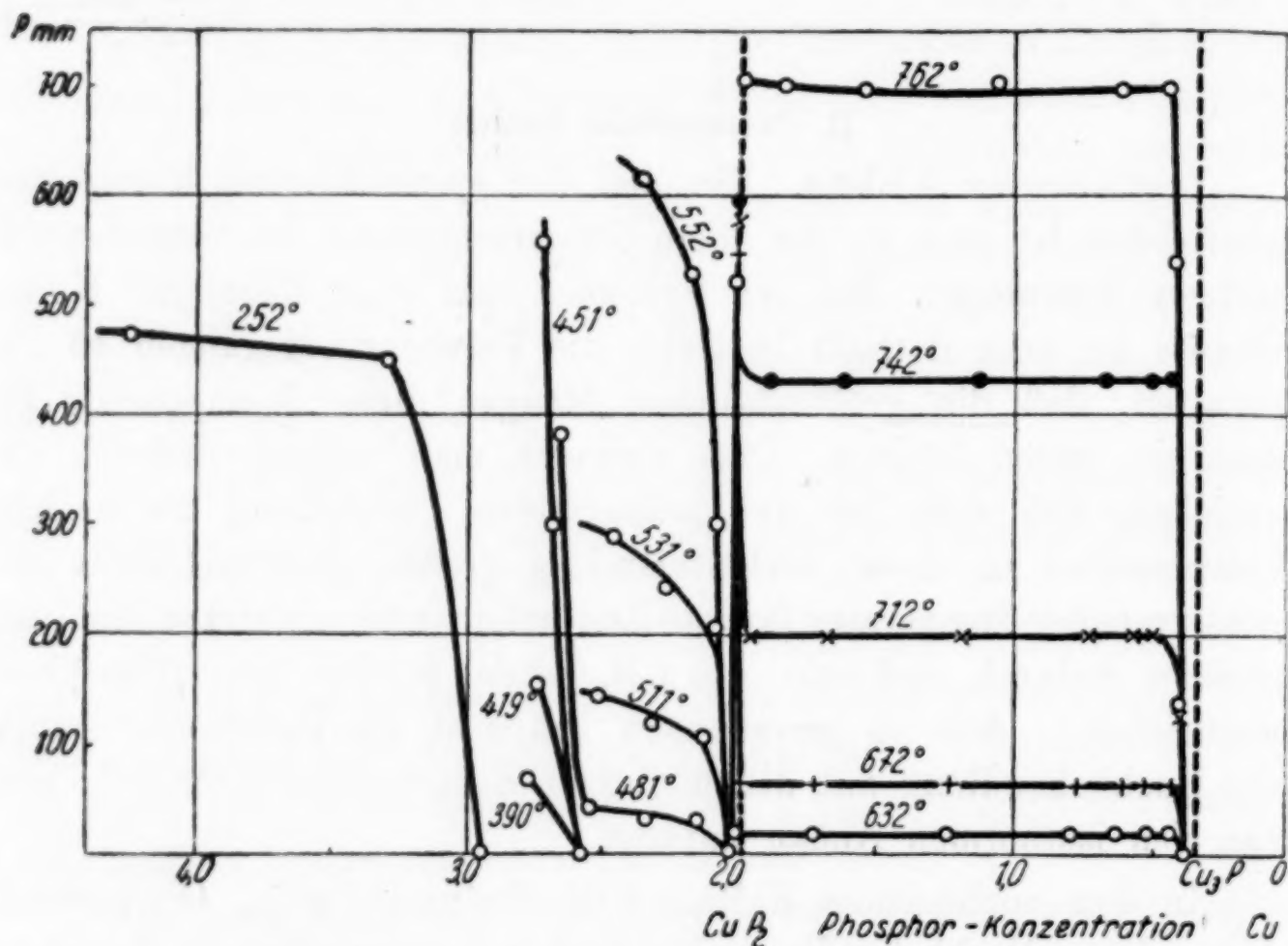


Abb. 1. Druck-Konzentrations-Diagramm

Die Ergebnisse der isothermen Abbauprobe ersieht man aus Abb. 1 und Tabelle 2. In der Tabelle bedeutet p den gemessenen Zersetzungsdruck in mm Hg, u bzw. o bedeuten, daß die Druckeinstellung von „unten“ bzw. von „oben“ erfolgt ist, n bezieht sich auf die zugehörige Zusammensetzung des Bodenkörpers (CuP_n) und ist aus der Analyse des Abbauproduktes und den jeweils abgebauten Phosphormengen ermittelt, über die Bedeutung von z und k vgl. S. 345.

Das untersuchte Konzentrationsgebiet zerfällt in 4 Teilgebiete.

1. $\text{CuP}_{4,24} \rightarrow \text{CuP}_{2,96}$. Entsprechend dem Vorhandensein des überschüssigen, freien Phosphors stimmen die ersten, bei 252° gemessenen Dampfdrucke mit dem Sättigungsdruck des Phosphors

Tabelle 2
Isothermen

Konzentrationsgebiet $\text{CuP}_{4,24} \rightarrow \text{CuP}_{2,96}$ (Phosphorisotheimer)									
252°									
t									
p	473 o		450 o		0				
n	4,24		3,30		2,96				
Konzentrationsgebiet $\text{CuP}_{2,96} \rightarrow \text{CuP}_{2,59}$ (Lösungsgebiet I)									
390° 419° 451° 481°									
t									
p	68 u	0	155 u	0	558 u	299 u	0	383 u	
n	2,78	2,59	2,75	2,59	2,73	2,69	2,59	2,67	
z	53	—	13	—	—	53	—	20	
k	16	—	10	—	—	16	—	3	
Konzentrationsgebiet $\text{CuP}_{2,59} \rightarrow \text{CuP}_{2,04}$ (Lösungsgebiet II)									
481° 511°									
t									
p	44 u	34 u	29 u	0	143 u	120 u	103 u	0	
n	2,56	2,35	2,16	2,04	2,52	2,32	2,14	2,04	
z	18	19	21	—	30	23	17	—	
k	3	6	4	—	4	4	5	—	
531° 552°									
t									
p	288 u	244 u	201 u	0	615 u	526 u	300 u	0	
n	2,47	2,27	2,10	2,04	2,37	2,18	2,07	2,04	
z	35	49	23	—	68	39	18	—	
k	4	4	3	—	3	4	4	—	
Konzentrationsgebiet $\text{CuP}_{2,04} \rightarrow \text{CuP}_{0,38}$ (Zweiphasengebiet $\text{CuP}_2/\text{Cu}_3\text{P}$)									
632°									
p	521 u	19 u	18 u	18 o	18 o	18 o	18 u	18 o	0
n	2,02	2,02	1,73	1,24	0,79	0,62	0,55	0,43	0,38
672°									
p	548 u	66 o	65 u	65 u	65 u	64 o	65 u	65 o	0
n	2,01	2,00	1,72	1,23	0,77	0,60	0,53	0,42	0,38
712°									
p	575 o	199 o	199 u	198 u	201 u	201 o	201 u	131 u	0
n	2,01	1,97	1,68	1,19	0,73	0,57	0,50	0,40	0,38
742°									
p	595 u	430 u	430 o	432 o	432 o	432 o	432 u	134 u	0
n	2,01	1,90	1,62	1,13	0,67	0,50	0,43	0,40	0,38
762°									
p	705 u	698 u	696 u	701 u	697 o	697 o	540 u	136 u	0
n	1,99	1,84	1,55	1,06	0,61	0,44	0,41	0,40	0,38

überein. Die zugehörige Isotherme verläuft anfangs fast horizontal und fällt dann steil ab. Sie schneidet die Abszissenachse bei der Phosphorkonzentration 2,96, d. h. fast bei der Zusammensetzung des

Ausgangspräparates $\text{CuP}_{2,91}$. Bei der Nachbehandlung mit Phosphor im Tensimeter selbst ist somit nur sehr wenig Phosphor von dem Präparat aufgenommen worden.

2. $\text{CuP}_{2,96} \longrightarrow \text{CuP}_{2,59}$. In diesem Konzentrationsgebiet sind drei Isothermen aufgenommen worden, bei 390° , 419° und 451° und außerdem noch ein Punkt der Isotherme 481° . Die drei Isothermen fallen bei $\text{CuP}_{2,59}$ steil auf die Konzentrationsachse ab¹⁾. Sie zeigen deutlich, daß eine Verbindung CuP_3 bestimmt nicht besteht. Das Präparat $\text{CuP}_{2,91}$ war nur ein zufällig erhaltenes Produkt, das viel Phosphor in fester Lösung enthielt.

3. $\text{CuP}_{2,59} \longrightarrow \text{CuP}_{2,04}$. Von den in diesem Konzentrationsgebiet gemessenen Isothermen (481° , 511° , 531° und 552°) zeigt die 481° -Isotherme über ein größeres Gebiet einen nahezu horizontalen Verlauf. Sie könnte möglicherweise auf eine Verbindung Cu_2P_5 ($\text{CuP}_{2,5}$) hindeuten. Die übrigen drei Isothermen, die alle erheblich steiler abfallen, machen es aber deutlich, daß diese Verbindung zumindest bei höheren Temperaturen nicht existenzfähig ist; ob sie bei tieferen Temperaturen besteht, vermag die tensimetrische Analyse nicht zu entscheiden. Die Röntgenuntersuchung gibt auch keinen sicheren Anhaltspunkt für die Existenz einer solchen Verbindung (vgl. S. 351).

Sowohl in dem Konzentrationsgebiet von $\text{CuP}_{2,04}$ bis $\text{CuP}_{2,59}$ als in dem Gebiet von $\text{CuP}_{2,59}$ bis $\text{CuP}_{2,96}$ liegt deshalb wahrscheinlich ein Einphasen-Bodenkörper vor, der aus einer festen Lösung von Phosphor in CuP_2 besteht. Der gelöste Phosphor ist offenbar verschieden fest gebunden in den beiden Konzentrationsgebieten; bei Konzentrationen zwischen $\text{CuP}_{2,59}$ und $\text{CuP}_{2,96}$ ist er verhältnismäßig locker gebunden und wird bei niedriger Temperatur abgegeben; bei Konzentrationen zwischen $\text{CuP}_{2,04}$ und $\text{CuP}_{2,59}$ ist der gelöste Phosphor viel fester gebunden und geht erst bei höheren Temperaturen weg.

4. $\text{CuP}_{2,04} \longrightarrow \text{CuP}_{0,38}$. Daß das Kupferdiphosphid CuP_2 tatsächlich als eine chemische Verbindung aufzufassen ist, geht aus den bei 632° , 672° , 712° , 742° und 762° gemessenen Isothermen eindeutig hervor. Diese Isothermen fallen zunächst bei der Konzentration CuP_2 steil ab, verlaufen dann, wie es für ein ideales heterogenes System mit einer gasförmigen und zwei festen Phasen eben charakteristisch ist, über ein größeres Konzentrationsgebiet völlig parallel zur Abszissenachse, fallen schließlich längs der Ordinate

¹⁾ Bis zum Druck Null ist allerdings nur die 451° -Isotherme durchgeführt. Der Schnittpunkt der übrigen Isothermen dürfte bei einer etwas höheren Phosphorkonzentration liegen; der Unterschied wird aber nicht sehr groß sein.

$\text{CuP}_{0,4}$ (Cu_5P_2) steil ab und schneiden die Konzentrationsachse bei $\text{CuP}_{0,38}$.

Der dieser Zusammensetzung entsprechende Bodenkörper läßt sich nicht weiter abbauen, sondern schmilzt unzersetzt. Es gelingt deshalb nicht, wie in den Systemen Gold/Phosphor und Silber/Phosphor¹⁾, den Abbau bis zum Metall durchzuführen. Dies war nach den Ergebnissen der thermischen Analyse auch nicht anders zu erwarten. Der Abfall der Isothermen zeigt ferner, daß die Zusammensetzung der phosphorärmsten Verbindung, die bei dem thermischen Abbau erreicht wird, wahrscheinlich Cu_3P ist, und daß das in der Literatur vielfach angenommene Phosphid Cu_5P_2 nicht existiert; denn die Isothermen schneiden die Konzentrationsachse nicht bei $\text{CuP}_{0,40}$, sondern bei $\text{CuP}_{0,38}$ ²⁾. Dies wird eindeutig durch die weiter unten zu beschreibende Röntgenuntersuchung bestätigt (vgl. S. 350). Demnach besitzt die Verbindung Cu_3P ein endliches Homogenitätsgebiet, das sich bei 762° bis zu der Zusammensetzung $\text{CuP}_{0,38}$ erstreckt.

Gleichgewichtseinstellung. Die Geschwindigkeit, mit der die Einstellung der gemessenen Drucke erfolgte, war, je nach dem Konzentrationsgebiet sehr verschieden. In dem Zweiphasengebiet $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CuP}_2$ ließen sich die Drucke sowohl von „unten“ als auch von „oben“ glatt und schnell einstellen, indem sie konstante Endwerte praktisch gleichzeitig mit der Einstellung der konstanten Temperatur erreichten. Selbst bei den höchsten Temperaturen betrug die Einstellzeit, d. h. die Zeit, die verlief, bis der Gleichgewichtsdruck erreicht war, selten mehr als eine Viertelstunde.

Äußerst langsam stellte sich dagegen der Druck in den Lösungsgebieten $\text{CuP}_{2,04} \rightarrow \text{CuP}_{2,96}$ ein. Deswegen wurde hier auf eine Einstellung von oben verzichtet. Man begnügte sich damit bei konstanter Temperatur so lange zu warten, bis der Druck sich im Laufe von mehreren Stunden nicht mehr änderte. In Tabelle 2 ist diese Zeit der Druckkonstanz mit k bezeichnet; z gibt, ebenfalls in Stunden, die Zeit an, die erforderlich war, um den konstanten Enddruck zu erreichen. Bei hohen Temperaturen betrug diese Einstellzeit in vielen Fällen 2–3 Tage.

Thermochemische Auswertung. Neben der Frage, welche Phosphide im thermischen Gleichgewicht existenzfähig sind und unter welchen Bedingungen sie zu entstehen vermögen, ermöglichen die gewonnenen tensimetrischen Ergebnisse, wie es aus der guten Konstanz der Zersetzungsdrucke des Kupferdiphosphids über das

¹⁾ H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. 37 (1931), 502.

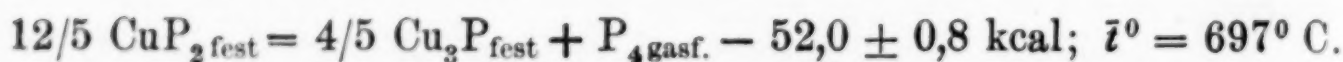
²⁾ H. MOSER, K. W. FRÖHLICH u. E. RAUB konnten auch keinen Anhaltspunkt für die Existenz der Verbindung Cu_5P_2 finden, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932), 225.

ganze Meßgebiet hervorgeht, eine recht zuverlässige Berechnung der Bildungswärme dieses Phosphids aus Cu_3P und gasförmigem Phosphor nach VAN'T HOFF. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Tabelle 3 enthalten.

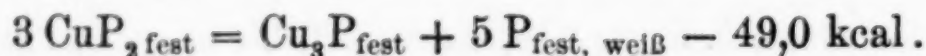
Tabelle 3
Die Bildungswärme des Kupferdiphosphids

T (abs.)	Mittlerer Zersetzungsdruck p (mm Hg)	Q (kcal) nach VAN'T HOFF
905	18	
945	65	54,3
985	200	51,9
1015	431	50,8
1035	698	50,9
		Mittel: 52,0 ¹⁾

Hieraus folgt die thermochemische Gleichung:



Da die Sublimationswärme des weißen Phosphors bezogen auf P_4 13 kcal²⁾ beträgt, erhält man für die Bildung des Kupferdiphosphids aus Cu_3P und festem, weißem Phosphor folgende angenäherte Gleichung:



Über die Gesamtbildungswärme des Kupferdiphosphids aus Metall und Phosphor können wir vorläufig nichts aussagen, da die Bildungswärme von Cu_3P noch nicht bekannt ist. Für ihre Bestimmung kämen in erster Linie kalorimetrische Methoden in Frage.

Zur Stabilität der Phosphide. Die Zersetzungsdrucke des Kupferdiphosphids lassen sich sehr gut durch die Gleichung:

$$\log p = -\frac{a}{T} + b$$

mit $a = 11,370 \cdot 10^3$ und $b = 13,827$ wiedergeben (vgl. Tabelle 4 in der die gefundenen und berechneten Drucke miteinander verglichen sind). Durch Extrapolation erhält man die Temperatur, bei der der Zersetzungsdruck 1 at beträgt, gleich 765° C. Diese

¹⁾ Nach der Näherungsgleichung von NERNST findet man, wie in anderen ähnlichen Fällen, den sehr viel kleineren Wert von 40 kcal.

²⁾ H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. 37 (1931), 502.

Temperatur ist als ein Maß für die Stabilität der betreffenden Verbindung zu betrachten und wurde in diesem Sinne schon verwertet, um dissoziierbare Phosphide miteinander zu vergleichen¹⁾. Man fand, daß das Kupferdiphosphid stabiler ist als die beiden Silberphosphide AgP_2 und AgP_3 und das Goldphosphid Au_3P_3 . Dagegen ist es, wie folgende Zusammenstellung zeigt, instabiler als die Diphosphide des Nickels, Eisens und Rheniums.

Tabelle 4

T (abs.)	p mm ber.	p mm gef.
915	18	18
945	63	65
985	198	200
1015	433	431
1035	703	698

Diphosphide (MP_2)	AgP_2 ²⁾	CuP_2	NiP_2 ³⁾	FeP_2 ⁴⁾	ReP_2 ¹⁾
$t^\circ \text{C}$ bei der $\Sigma p = 1 \text{ at}^5$)	551	765	810	980	1065.

III. Bindungsverhältnisse, magnetische Eigenschaften und Dichten

Bindungsverhältnisse. Schon aus der Tatsache, daß die beiden Kupferphosphide ziemlich breite Homogenitätsgebiete besitzen (vgl. S. 344 u. 345) geht hervor, daß sie als halbmetallische, bzw. als intermetallische Verbindungen zu betrachten sind. Dafür spricht ferner ihr Aussehen. So ist CuP_2 als ein schwarzes Pulver erhalten, dem allerdings die für die reinen Legierungen typische Duktilität fehlt; ähnliches findet man jedoch auch bei anderen intermetallischen Verbindungen.

Die Zusammensetzung dieses Phosphids, die von dem für Ionen- oder Atombindung zu erwartenden Verbindungsverhältnis deutlich abweicht, läßt ebenfalls auf ein metallisches Verhalten schließen. Cu_3P könnte zwar der Formel nach als Salz des Phosphorwasserstoffs (H_3P) aufgefaßt werden, aber gerade dies Phosphid besitzt sonst einen völlig metallischen Charakter (vgl. S. 339).

Hinsichtlich ihrer Verbindungstypen schließen sich die Kupferphosphide am nächsten den Platinphosphiden an, aber auch unter den Phosphiden der übrigen Elemente der achten Gruppe finden sich zahlreiche Vertreter derselben Verbindungstypen³⁾.

¹⁾ H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935), 397.

²⁾ H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. **37** (1931), 502.

³⁾ W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 132.

⁴⁾ W. FRANKE, K. MEISEL, R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934), 346.

⁵⁾ Σp bedeutet die Summe der Partialdrucke $p_1 + p_2$ der beiden Molekülarten P_1 und P_2 , d. h. den direkt beobachteten Zersetzungsdruck.

Was besonders die drei homologen Elemente Kupfer, Silber und Gold betrifft, findet man den Diphosphidtyp noch in dem System Silber/Phosphor; sonst zeigen die drei genannten Elemente ein völlig verschiedenes Verhalten in bezug auf die Verbindungstypen ihrer Phosphide. Silber bildet noch, in Analogie mit mehreren Elementen der achten Gruppe, ein Triphosphid AgP_3 . Völlig für sich steht der Sesquityp des einzig existierenden Goldphosphides Au_2P_3 , der in keinem der sonstigen, bis jetzt untersuchten Metall/Phosphorsysteme angetroffen wurde.

Magnetische Eigenschaften der Kupfer-, Silber- und Goldphosphide. Das Ergebnis der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten magnetischen Messungen ist in Tabelle 5 enthalten. Sämtliche Phosphide besitzen, ganz unabhängig von ihrer wechselnden Zusammensetzung, diamagnetische Suszeptibilitätswerte. Die gemessenen Werte sind nun für den Diamagnetismus der Metall- und Phosphorpartikel zu korrigieren. Diese Korrektur

Tabelle 5
Suszeptibilitätswerte

Phosphid	$-\chi_{\text{gr}} \cdot 10^6$						$-\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{P}} \cdot 10^6$
	-183°	-78°	20°	168°	388°	Mittel		
Cu_3P	0,13	0,17	0,13	0,14	0,19	0,15	33	15
CuP_2	0,25	0,32	0,29	0,25	0,30	0,28	35	15
AgP_2	0,28	0,35	0,35	0,32	0,32	0,32	54	16
AgP_3	0,31	0,35	0,37	0,31 ¹⁾	0,31 ²⁾	0,33	66	15
Au_2P_3	0,17	0,23	0,24	0,21	0,23	0,22	107	16

ist hier, wie in vielen anderen Fällen, nicht mit Sicherheit anzugeben, besonders gilt dies für den Diamagnetismus des Phosphors. Berechnet man jedoch aus den gemessenen molaren Suszeptibilitäten durch Subtraktion der für die metallischen Elemente Kupfer, Silber und Gold gültigen atomaren χ -Werte die Suszeptibilität pro Atom Phosphor, so erhält man, wie aus der letzten Spalte der Tabelle 5 hervorgeht, bei allen Phosphiden trotz ihrer wechselnden Zusammensetzung den gleichen Suszeptibilitäts-Wert. Die gute Konstanz dieses Wertes legt es nahe, ihn als den gesuchten Korrekturwert zu betrachten. Die Phosphide würden sich dann in magnetischer Hinsicht völlig wie die metallischen Ele-

¹⁾ Bei 150° gemessen.

²⁾ Bei 300° gemessen.

mente verhalten und hierdurch ihren metallischen Charakter wiederum deutlich zum Ausdruck bringen¹⁾.

Ob das gefundene Phosphorinkrement ($-15 \cdot 10^{-6}$) eine für die Phosphide allgemein gültige Bedeutung besitzt, läßt sich natürlich auf Grund der hier vorliegenden wenigen Messungen nicht entscheiden.

Dichtemessungen. Die Dichten der beiden Kupferphosphide CuP_2 und Cu_3P wurden pyknometrisch an pulverförmigen Proben (vgl. Tabelle 1) mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt. Für die Dichten, die Molekularvolumina und die subtraktiv berechneten Phosphorinkremente²⁾ erhielt man folgende Werte:

	$d_{25/4}$	Molvolumen	P-Inkrement
CuP_2	4,201	29,9	11,4
Cu_3P	7,147	31,0	9,7.

Die hier gefundene Dichte für Cu_3P ist erheblich größer als die Werte, die A. SCHRÖTTER³⁾ (6,75) und H. HVOSLEF⁴⁾ (6,59) für die gleiche Verbindung angeben; sie stimmt aber vortrefflich mit den Werten von E. HEYN und O. BAUER⁵⁾ überein, welche Autoren für ein Präparat mit 13,96% Phosphor die Dichte 7,18 und für ein Präparat mit 14,16% Phosphor die Dichte 7,11 finden.

Das Phosphorvolumen ist deutlich verschieden in den beiden Phosphiden. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen in den meisten anderen Metall/Phosphorsystemen ergibt die phosphorreichste Verbindung den größten Wert (11,4)⁶⁾. Dieser Wert ist dem Nullpunktsvolumen des schwarzen Phosphors gleich⁷⁾ und entschieden größer als das Normalinkrement des Phosphors in intermetallischen Verbindungen, das rund 10 beträgt⁷⁾. Noch höhere Werte für das Phosphorvolumen wie im Kupferdiphosphid hat man nur bei den

¹⁾ Daß bei dem valenzmäßig zusammengesetzten Cu_3P keine Ionenbindung, die ebenfalls zu diamagnetischen Suszeptibilitätswerten führen würde, vorliegen kann, erkennt man daraus, daß dann eine molare Suszeptibilität von etwa $-100 \cdot 10^{-6}$ zu erwarten sei, während man $-33 \cdot 10^{-6}$ findet.

²⁾ Das Kupfervolumen ist mit dem Wert 7,1 in Rechnung gesetzt.

³⁾ A. SCHRÖTTER, Ber. Wien. Akad. 2 (1849), 301; Jber. 1849, 246.

⁴⁾ H. HVOSLEF, Liebigs Ann. Chem. 100 (1856), 100; Jber. 1856, 284.

⁵⁾ E. HEYN u. O. BAUER, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 129.

⁶⁾ Eine Abweichung von diesem normalen Verhalten ist in dem System Thorium/Phosphor [E. F. STROTZER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 69] gefunden. Hier steigen die Phosphorinkremente mit abnehmendem Phosphorgehalt. Vgl. dazu K. MEISEL, Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 310.

⁷⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig, L. Voss 1934.

verhältnismäßig leicht zersetzbaren Silber- und Goldphosphiden gefunden, bei denen sich die Werte 13,1 und 13,9, im Mittel 13,4 ergaben¹⁾. Einen ähnlichen Wert wie in CuP_2 findet man allerdings auch bei den phosphorärmsten Thoriumphosphorpräparaten.

Das Phosphorvolumen des Trikupferphosphids kommt dagegen dem Normalwert sehr nahe. Die Dichtebestimmungen von E. HEYN und O. BAUER an verschiedenen zusammengesetzten Legierungen aus dem Mischkristallgebiet der Cu_3P -Phase führen allerdings, wie Tabelle 6 zeigt, zu etwas variierenden Werten für das Phosphorvolumen. Läßt man die eingeklammerten Werte, die HEYN und BAUER als weniger sicher bezeichnen, unberücksichtigt, zeigen die Werte einen kleinen Gang in dem Sinne, daß sie mit wachsendem Phosphorgehalt größer werden. Das Mittel sämtlicher Werte (10,1) steht aber wiederum im besten Einklang mit dem Normalwert.

Tabelle 6

Dichten nach E. HEYN und O. BAUER

% Phosphor	CuP_n n	Dichte bezogen auf Wasser von 4° C	Molvolumen	Phosphor- volumen
13,96	0,333	7,18	10,3	9,6
14,00	0,333...	7,147 ²⁾	10,3	9,6
14,16	0,338	7,11	10,4	9,8
(14,29)	(0,342)	(7,22)	(10,3)	(9,4)
(14,51)	(0,348)	(6,89)	(10,8)	(10,6)
(14,51)	(0,348)	(6,93)	(10,7)	(10,4)
14,56	0,349	7,02	10,6	10,0
14,58	0,350	6,95	10,7	10,3
(14,83)	(0,357)	(6,91)	(10,8)	(10,4)
14,85	0,358	6,93	10,8	10,4
15,02	0,362	6,79	11,0	10,8

Vollständigkeitshalber sei noch hinzugefügt, daß man in einigen Fällen für das Phosphorvolumen auch deutlich kleinere Werte als den Normalwert gefunden hat, z. B. liegen die Werte bei den Eisen- und niedrigen Nickelphosphiden zwischen 7 und 8. Volumchemisch zeigen somit die Phosphide ein recht vielseitiges Verhalten.

IV. Röntgenographische Untersuchungen

Phasenverhältnisse. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der drei Präparate der Tabelle 1 und des bei 762° bis zum Druck Null abgebauten Bodenkörpers der Zusammensetzung $\text{CuP}_{0,38}$ sind in Abb. 2 in gewöhnlicher Weise schematisch wiedergegeben. Zum Ver-

¹⁾ H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. 37 (1931), 502.

²⁾ Eigene Messung.

gleich ist auch noch das Diagramm des Silberdiphosphids (AgP_2) mit eingetragen. Die Diagramme, deren Aufnahme ich Herrn Dr. K. MEISEL (Hannover) verdanke, wurden mit der Kupferstrahlung eines MÜLLER-KREUZ-Fokusrohres unter Verwendung eines Ni-Filters, einer Spannung von 40 KV und einer Stromstärke von 10 mA hergestellt.

Der direkte Vergleich der DEBYE-SCHERRER-Diagramme zeigt zunächst noch einmal, daß das Kupferdiphosphid die phosphorreichste Verbindung im System Kupfer-Phosphor ist; die Diagramme

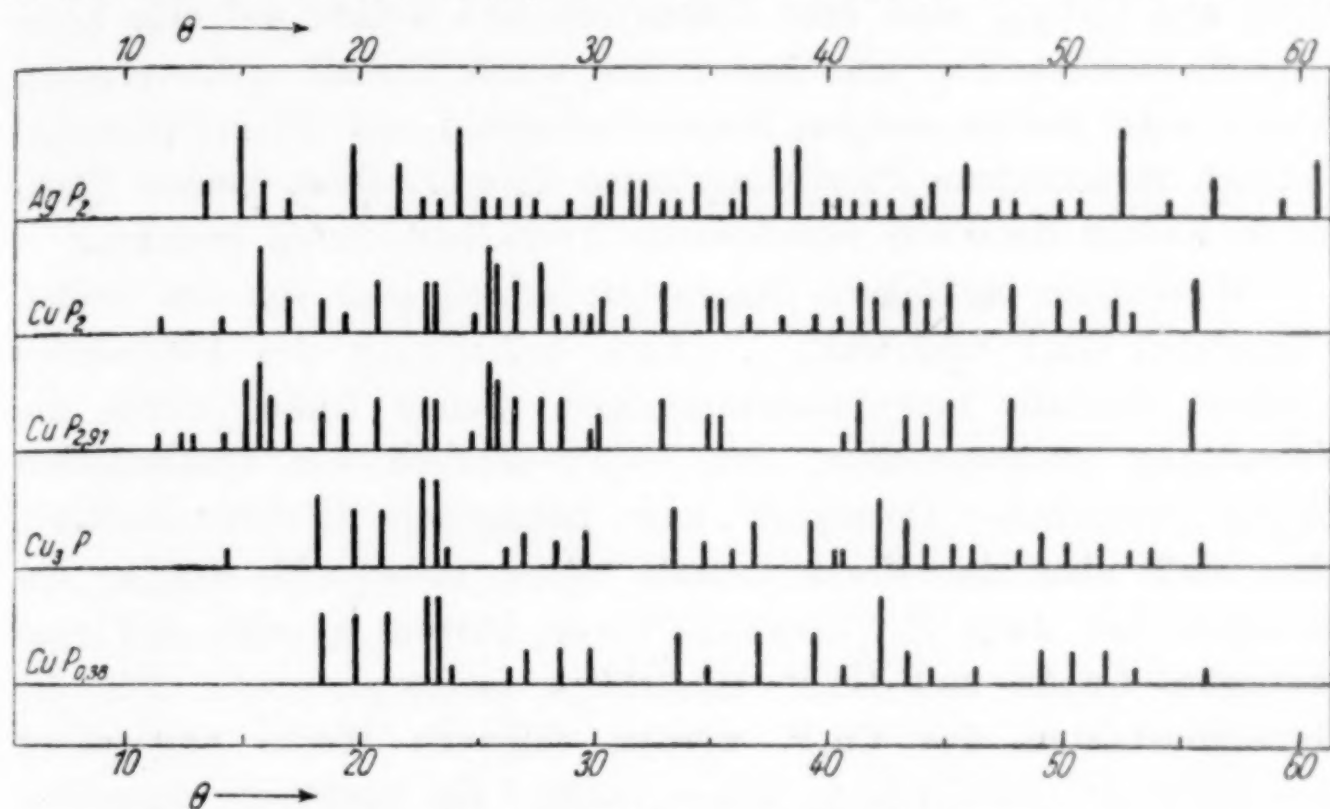


Abb. 2. DEBYE-SCHERRER-Diagramme

der beiden Präparate CuP_2 und $\text{CuP}_{2.91}$ sind nämlich im wesentlichen identisch. In dem Diagramm des Präparates $\text{CuP}_{2.91}$ fehlen zwar einige ganz schwache Linien, die in dem Diagramm des Kupferdiphosphids vorhanden sind; auch sind kleine Unterschiede in dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Reflexe wahrzunehmen. Besonders fällt es auf, daß an Stelle der dritten, sehr starken Linie des CuP_2 -Diagrammes drei einzelne starke Linien (Nr. 5, 6, 7) im Diagramm des $\text{CuP}_{2.91}$ auftreten. Da die Diagramme im übrigen aber völlig gleich sind, besteht kaum Veranlassung anzunehmen, daß ein höheres Kupferphosphid als CuP_2 unter den angewendeten Versuchsbedingungen darstellbar ist. Auch nach dem röntgenographischen Befunde muß man deshalb schließen, daß der über die Zusammensetzung CuP_2 hinaus vorhandene Phosphorüberschuß in feste Lösung aufgenommen ist. Die erwähnten geringen Unterschiede im Aussehen der Diagramme beruhen wahrscheinlich nur

auf einer mit der Lösung des Phosphors verbundenen, schwachen Deformation oder irgendeiner anderen geringfügigen Änderung des ursprünglichen Gitters.

In dem phosphorarmen Gebiet: Cu_3P bis $\text{CuP}_{0,4}$ wird das tensimetrische Ergebnis ebenfalls völlig bestätigt. Die Diagramme der beiden Präparate Cu_3P und $\text{CuP}_{0,38}$ zeigen eindeutig, daß hier nur eine einzige Phase, die allerdings ein endliches Homogenitätsgebiet besitzt, vorhanden ist.

Kristallstrukturen. Die Diagramme der beiden Präparate CuP_2 und $\text{CuP}_{2,91}$ sind sehr linienreich und weisen auf eine komplizierte Struktur hin; eine Auswertung wurde deshalb nicht versucht. Abb. 2 zeigt jedoch, daß das Kupferdiphosphid und Silberdiphosphid deutlich verschiedene Pulverdiagramme liefern. Diese beiden Phosphide müssen demnach verschiedene Kristallstrukturen besitzen.

Wesentlich einfachere Diagramme erhielt man von den beiden Präparaten Cu_3P und $\text{CuP}_{0,38}$. Eine Indizierung des Diagramms erschien deshalb hier aussichtsreicher. Schon früher wurde die Vermutung ausgesprochen, daß Cu_3P , ähnlich wie synthetisches Cu_3As („künstlicher Domeykit“), eine hexagonale Struktur besitzt¹⁾, ohne daß aber die Frage damals näher untersucht wurde. Inzwischen hat dann B. STEENBERG²⁾ vor kurzem gezeigt, daß synthetisches Cu_3As und Cu_3P tatsächlich isomorph sind. Für die Gitterkonstanten des Cu_3P werden folgende Werte angegeben: $a = 7,070 \text{ \AA}$; $c = 7,135 \text{ \AA}$; $c/a = 1,008$. Zu praktisch denselben Werten führt die in Tabelle 7 enthaltene Auswertung des Pulverdiagramms des hier vorliegenden Cu_3P -Präparates. Für die quadratische Form erhält man: $\sin^2 \theta = 0,01638 (h^2 + hk + k^2) + 0,01175 l^2$ und hieraus für die Gitterkonstanten: $a = 6,942 \text{ \AA}$; $c = 7,098 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,022$. Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten $\sin^2 \theta$ -Werten ist, wie Tabelle 7 zeigt, sehr befriedigend³⁾.

Das Volumen der Elementarzelle ergibt sich zu $296,3 \text{ \AA}^3$. Nimmt man mit B. STEENBERG 18 Atome Kupfer und 6 Atome Phosphor in der Elementarzelle an, so entspricht dies einer Dichte von 7,41. Diese röntgenographisch ermittelte Dichte ist somit, wie in zahl-

¹⁾ H. HARALDSEN, Skr. Norske Videnskaps-Akademi Oslo, Mat-Naturv. Kl. 1932, Nr. 9 S. 47.

²⁾ B. STEENBERG, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A, 12 (1938), Nr. 26.

³⁾ Der von B. STEENBERG für die a -Achse angegebene Wert dürfte etwas zu groß sein, denn die daraus berechneten $\sin^2 \theta$ -Werte sind erheblich kleiner als die $\sin^2 \theta$ -Werte, die STEENBERG angibt. Viel besser wird die Übereinstimmung mit den hier angegebenen Gitterkonstanten.

Tabelle 7
Pulverdiagramm von Cu₃P. Cu-Str. $\lambda_{K\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$

Nr.	Int.	2d - s	Θ	$\sin^2 \Theta$	h k l	$\sin^2 \Theta$ ber.	Int. nach STEENBERG	
							beob.	ber.
1	sss	32,7	14° 21'	0,0614	1 1 1	0,0609	m	8,5
2	sst	41,3	18° 7'	0,0967	1 1 2	0,0961	s	2,8
3	st	44,8	19° 40'	0,1132	2 0 2	0,1125	st	17,0
4	st	47,5	20° 50'	0,1265	2 1 1	0,1264	m	12,0
5	ssst	51,4	22° 34'	0,1473	3 0 0	0,1474	st	13,2
6	ssst	52,9	23° 13'	0,1554	1 1 3	0,1549	sst	17,0
7	sss	54,0	23° 42'	0,1616	2 1 2	0,1617	m	11,5
8	sss	59,7	26° 12'	0,1949	3 0 2	0,1944	ss	0,4
9	s	61,3	26° 54'	0,2047	1 0 4	0,2044	s	4,5
10	ss	64,6	28° 20'	0,2253	3 1 1	0,2247	ss	1,3
11	s	67,5	29° 37'	0,2442	2 2 2	0,2436	ss	0,4
12	st	76,1	33° 23'	0,3027	{ 2 2 3 2 1 4	{ 0,3023 0,3027	} m	{ 5,0 1,3
13	ss	79,1	34° 43'	0,3244	3 2 1	0,3230		
14	sss	81,9	35° 56'	0,3444	{ 1 1 5 4 1 0	{ 0,3429 0,3440	s	5,7
15	m	83,8	36° 46'	0,3583	{ 3 2 2 2 0 5	{ 0,3582 0,3593	ss	0,7
16	m	89,5	39° 16'	0,4006	3 1 4	0,4009	s	2,3
17	sss	91,8	40° 17'	0,4180	3 2 3	0,4170	m	5,0
18	sss	92,5	40° 35'	0,4232	0 0 6	0,4230	—	—
19	sst	96,0	42° 8'	0,4501	{ 4 1 3 4 0 4	{ 0,4497 0,4501	sst	15,0
20	m	98,8	43° 20'	0,4709	{ 4 2 1 1 1 6	{ 0,4704 0,4721	s	7,2
21	ss	101,1	44° 22'	0,4889	{ 2 0 6 3 3 2	{ 0,4885 0,4892	m	8,1
22	ss	103,2	45° 17'	0,5049	4 2 2	0,5056	} 0,4903	} 0,5067
23	ss	105,1	46° 8'	0,5198	5 1 1	0,5195		
24	sss	109,7	48° 8'	0,5546	{ 5 1 2 4 0 5	{ 0,5548 0,5558	} 0,4903	} 0,5067
25	s	111,7	49° 1'	0,5699	3 0 6	0,5704		
26	ss	114,3	50° 10'	0,5897	6 0 0	0,5897	} 0,6378	} 0,6378
27	ss	118,0	51° 47'	0,6173	{ 4 3 1 2 2 6	{ 0,6188 0,6196		
28	sss	120,4	52° 50'	0,6350	{ 3 1 6 6 0 2	{ 0,6359 0,6367	} 0,6378	} 0,6378
29	sss	122,5	53° 45'	0,6504	5 2 1	0,6506		
30	ss	127,3	55° 52'	0,6852	{ 4 0 6 5 2 2	{ 0,6851 0,6858	} 0,6378	} 0,6378

reichen anderen Fällen, entschieden größer als die pyknometrisch bestimmte, die 7,15 beträgt (vgl. S. 349).

Für das Präparat CuP_{0,38} würde man etwas kleinere Werte für die Gitterkonstanten finden; denn die Röntgenreflexe sind hier überall etwas gegen größere Θ -Werte verschoben. Die Verschiebung ist jedoch nur ganz gering, und dementsprechend wird auch der Unterschied der Gitterdimensionen nur gering sein.

Bei der Bestimmung der Atomlagen in der hexagonalen Zelle geht B. STEENBERG davon aus, daß die Reflexe $h0l$ fehlen, wenn l eine ungerade Zahl ist. Daß solche Reflexe (205) und (501) bei dem isomorphen Cu_3As scheinbar auftreten, wird nicht als reell betrachtet, sondern die Reflexe werden ausschließlich den unter den gleichen Glanzwinkeln reflektierenden Ebenen (322) bzw. (006) zugeschrieben. Wie Tabelle 7 zeigt, kommen jedoch solche Koinzidenzen zweifellos auch bei Cu_3P vor. Es ist deshalb wohl möglich, daß die Reflexe $h0l$ mit l ungerade tatsächlich unberücksichtigt bleiben dürfen, ganz sicher läßt sich dies vorläufig nicht entscheiden. Wie dem auch sei, so bleiben immer noch die zum Teil recht großen Abweichungen zwischen den von B. STEENBERG angegebenen und den hier gefundenen Intensitäten zu klären (vgl. Tab. 7), die darauf hindeuten, daß allenfalls die von STEENBERG gefundenen Parameter etwas modifiziert werden müssen. Solange keine gut ausgebildeten Kristalle zur Verfügung stehen, die die Anwendung anderer Röntgenverfahren gestatten, muß darauf verzichtet werden, näher auf diese Frage einzugehen¹⁾.

Schließlich sei nur noch bezüglich der Isomorphieverhältnisse der Phosphide hinzuzufügen, daß Cu_3P nicht isomorph den analog zusammengesetzten Phasen Cr_3P , Mn_3P , Fe_3P und Ni_3P ist, die nach den Untersuchungen von H. NOWOTNY und Mitarbeitern²⁾, alle eine innenzentrierte tetragonale Struktur mit 8 Molekeln in der Elementarzelle besitzen, wie sie zuerst von G. HÄGG an Fe_3P nachgewiesen wurde³⁾. Bemerkenswert ist der Befund NOWOTNY's⁴⁾, daß Cu_3P und Ni_3P , obwohl die beiden Stoffe nicht isomorph sind, jedoch im begrenzten Maße miteinander Mischkristalle bilden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. BILTZ, dem Leiter des Instituts für anorganische Chemie, Hannover, für seine großzügige Unterstützung der vorliegenden Untersuchung und das stets fördernde Interesse, mit dem er an ihr teilnahm, herzlichst zu danken.

¹⁾ Zur Sicherstellung der in der zweiten Spalte der Tabelle 7 angegebenen Intensitäten wurde durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. O. HASSEL im Osloer Institut eine weitere Aufnahme von Cu_3P hergestellt. Diese führte, abgesehen von den geringen Unterschieden, die von der Verwendung einer ungefilterten Kupferstrahlung herrührten, zu genau den gleichen Ergebnissen bezüglich der Lage und Intensität der Reflexe wie das frühere Diagramm.

²⁾ O. ÅRSTAD u. H. NOWOTNY, Z. physik. Chem. Abt. B 38 (1937), 356; H. NOWOTNY u. E. HENGLEIN, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 14; Z. physik. Chem. Abt. B 40 (1938), 281.

³⁾ G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, 7 (1929), 32.

⁴⁾ H. NOWOTNY, Naturw. 1938, 631.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorg. Chemie.
Blindern bei Oslo, Universitetets kjemiske institutt.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1939.

Magnetochemische Untersuchungen. XXXI.¹⁾**Über den Paramagnetismus von Verbindungen
des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans**

VON WOLDEMAR TILK und WILHELM KLEMM

Die Elemente der Übergangsreihen, die Manganiden (Sc–Ni, Y–Pd usw.), sollten in den Verbindungen, in denen sie die der Gruppenzahl entsprechende Wertigkeit besitzen — also z. B. Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} — diamagnetisch sein, da dann Ionen mit Edelgaskonfiguration vorliegen. Tatsächlich findet man bei ihnen jedoch Paramagnetismus. Allerdings handelt es sich nicht um den gewöhnlichen Paramagnetismus, der mit der Temperatur stark abnimmt; die Suszeptibilitäten sind vielmehr praktisch temperaturunabhängig und numerisch sehr klein. Man nimmt heute mit J. H. VAN VLECK an, daß dieser temperaturunabhängige Paramagnetismus durch eine Störung der hochfrequenten Präzessionsbewegungen in den Ionen, Molekülen usw. durch das Magnetfeld bedingt ist²⁾. Es treten dabei sogenannte „Übergangsmomente“ zu solchen Zuständen auf, die im thermischen Gleichgewicht noch nicht in merklichem Umfange angeregt sind. Dementsprechend sollte der temperaturunabhängige Paramagnetismus einen um so größeren positiven Beitrag zur Suszeptibilität liefern, je geringer die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Zuständen sind, mit anderen Worten, je mehr die Lichtabsorption der betreffenden Verbindung nach langen Wellen verschoben ist. Verbindungen, die im Ultraviolett absorbieren, werden ihn also weniger stark zeigen als solche, bei denen das Licht im sichtbaren Bereich absorbiert wird.

Vom Standpunkt des Chemikers aus ist es von Interesse zu erfahren, wie sich dieser temperaturunabhängige Paramagnetismus ändert, wenn man die entsprechenden Verbindungen nach dem Periodischen System geordnet betrachtet, also etwa Sc_2O_3 mit CrO_3 oder

¹⁾ XXX. Vgl. H. HARALDSEN u. FUAD MEHMED, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 369.

²⁾ Vgl. dazu z. B. W. KLEMM, Magnetochemie, Leipzig 1936, S. 102.

KMnO_4 mit KReO_4 vergleicht. Dies ist z. Z. noch nicht möglich, da die bisher vorliegenden Messungen unvollständig sind und außerdem untereinander nicht hinreichend übereinstimmen. So geben, um nur einige Beispiele herauszugreifen, E. WEDEKIND und C. HORST¹⁾ für die Gramm-Suszeptibilität $\cdot 10^6$ von CrO_3 + 0,75 an, F. W. GRAY und G. DAKERS²⁾ dagegen + 0,41. Diese englischen Forscher maßen bei $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0,186, S. FREED und CH. KASPER³⁾ dagegen + 0,0962. Beim WO_3 steht dem Wert + 0,808 von E. WEDEKIND und C. HORST¹⁾ der Wert – 0,193 von ST. MEYER⁴⁾ gegenüber. Zwischen diesen Extremwerten liegen dann in den genannten Fällen eine Reihe von Messungen anderer Forscher.

Die Gründe dafür, daß bei diesen Verbindungen die gemessenen Werte so stark schwanken, sind leicht einzusehen. Bei den geringen hier in Frage kommenden Suszeptibilitäten wirken Verunreinigungen para- und ferromagnetischer Art ganz besonders störend. Die Gefahr, daß solche Verunreinigungen vorliegen, ist bei diesen Stoffen besonders groß. Einmal ist ein Teil dieser Verbindungen recht unbeständig und wird schon durch geringe Staubmengen, Filterfasern u. a. reduziert; niederwertige Verbindungen sind fast durchgehend stark paramagnetisch. Zum anderen können bei diesen Verbindungen schon geringe Verunreinigungen zu ferromagnetischen Erscheinungen führen; denn man kennt ja z. B. beim Chrom ferromagnetische Verbindungen. Wir haben uns selbst überzeugen müssen, daß auch die „zur Analyse“-Präparate des Handels nicht immer ganz frei von magnetisch wirksamen Verunreinigungen sind. Bei älteren Messungen kommt oft noch hinzu, daß die Präparate in bezug auf den Wassergehalt nicht genügend definiert sind.

Will man daher zuverlässige Werte erhalten, so muß man die Präparate besonders sorgsam reinigen und sich überzeugen, daß verschiedene Reinigungsmethoden zu denselben Endwerten führen. Ferner muß stets auf Unabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte von der Feldstärke geprüft werden, um so etwaige ferromagnetische Verunreinigungen zu erkennen. Nützlich ist in zweifelhaften Fällen eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit, da sich größere Mengen paramagnetischer Verunreinigungen durch eine erhebliche Zunahme der Suszeptibilität mit fallender Temperatur zu erkennen geben.

¹⁾ E. WEDEKIND u. C. HORST, Ber. dtsh. chem. Ges. 48 (1915), 105.

²⁾ F. W. GRAY u. G. DAKERS, Philos. Mag. J. Sci. (7) 11 (1931), 297.

³⁾ S. FREED u. CH. KASPER, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 4671.

⁴⁾ ST. MEYER, Ann. Phys. 69 (1899), 236.

Wir berichten im folgenden über Messungen an Verbindungen der sechsten Gruppe des Periodischen Systems. Von diesen machten die Bestimmungen an den Chrom-, Molybdän- und Wolframverbindungen keine besonderen Schwierigkeiten. Weniger leicht war es, für die Uranverbindungen zuverlässige Werte zu erhalten; im wesentlichen wurde das angestrebte Ziel jedoch auch hier erreicht.

A. Die Reinigung der Präparate und die Suszeptibilitätsmessungen

Obwohl es sich bei den untersuchten Stoffen um recht alltägliche Verbindungen handelt, beschreiben wir die Darstellung und Reinigungsmethoden ausführlich, da ihre Kenntnis für die Beurteilung der Suszeptibilitätswerte wesentlich ist. Gemessen wurden die Stoffe durchweg im festen Zustande nach der Zylindermethode; als Eichsubstanz diente Wasser ($\chi_g = -0,72 \cdot 10^{-6}$). Im folgenden bedeuten: χ_{2050} bzw. χ_{3700} die bei maximalen Feldstärken von 2050 bzw. 3700 Gauss gemessenen Grammsuszeptibilitäten, χ_∞ die auf die Feldstärke ∞ extrapolierten Werte. Ist nur ein Wert angegeben, so bedeutet dies, daß Feldstärkenabhängigkeit nicht besteht. Der als endgültig angesehene Wert ist **fett** gedruckt. Der Faktor 10^{-6} ist überall weggelassen.

Chromverbindungen

CrO₃. Ein bei 100° getrocknetes Chromsäurepräparat („kristallisiert, schwefelsäurefrei für analytische Zwecke“) von Kahlbaum ergab nach dem Trocknen im Vakuum $\chi = +0,51$. Ein anderes Präparat, das nicht besonders getrocknet wurde, lieferte $\chi = +0,41$; beim Trocknen im Vakuum änderte sich der Wert nicht. Ein Präparat von de Haën („schwefelsäurefrei zur Analyse“) ergab $\chi = +0,40$.

Zur Reinigung wurde ein Kahlbaum-Präparat in wenig Wasser gelöst, durch einen Glasfiliertiegel filtriert und mit konzentrierter Schwefelsäure gefällt. Das im Glasfiliertiegel gesammelte Präparat wurde mit stickoxydfreier, konzentrierter Salpetersäure gewaschen, bis das Filtrat frei von SO_4^{2-} -Ionen war. Das möglichst trocken gesaugte Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Zwei auf diese Weise hergestellte Präparate ergaben $\chi = +0,40$. Dieser Wert, der mit dem modernsten Literaturwert (+0,41) von F. GRAY und J. DAKERS¹⁾ sehr gut übereinstimmt, wurde als richtig angesehen.

K₂Cr₂O₇. Ein Kaliumbichromatpräparat „Kahlbaum zur Analyse“ ergab $\chi = +0,11$; ein entsprechendes de Haën-Präparat war dagegen feldstärkenabhängig: $\chi_{2050} = +0,28$; $\chi_{3700} = +0,21$; also $\chi_\infty = +0,12$. Nach einmaligem Umkristallisieren dieses Präparates fand man: $\chi_{2050} = +0,17_3$; $\chi_{3700} = 0,15_1$; $\chi_\infty = 0,12_5$; nochmaliges Umkristallisieren führte zu $\chi_{2050} = +0,12_0$, $\chi_{3700} = +0,11_1$, also $\chi_\infty = +0,10$. Da dies mit dem Kahlbaum-Präparat praktisch übereinstimmt,

¹⁾ F. W. GRAY u. J. DAKERS, l. c.

wird $\chi_g = +0,10$ als richtig angesehen. Der Wert von S. FREED und CH. KASPER¹⁾ (+ 0,0962) stimmen damit ausgezeichnet überein.

Na₂Cr₂O₇. Ein Präparat von de Haën „garantiert rein“ ergab $\chi_{2050} = +0,37$; $\chi_{3700} = +0,28$; $\chi_{\infty} = +0,17$; dieses Präparat enthielt also eine geringe Menge einer ferromagnetischen Verunreinigung. Der extrapolierte Wert stellt einen Mindestwert dar, da das Präparat noch etwas Wasser enthielt. Ein aus reinstem CrO₃ und einer Lösung von reinster NaOH, die durch ein dickes Filter filtriert worden war, hergestelltes Na₂Cr₂O₇ wurde umkristallisiert und bei 100° getrocknet; man erhielt so ein Präparat, das noch 4,47% H₂O enthielt. Auch dieses Präparat enthielt trotz aller Vorsicht eine sehr geringe Menge ferromagnetischer Verunreinigungen: $\chi_{2050} = +0,210$; $\chi_{3700} = +0,193$; $\chi_{\infty} = +0,17$. Durch Berücksichtigung des Wassergehaltes erhöht sich dieser Wert auf + 0,21, der als richtig angesehen wird. Literaturwerte liegen nicht vor.

K₂CrO₄. Sowohl das Kahlbaum'sche als auch das de Haën'sche Analysenpräparat ergaben praktisch unabhängig von der Feldstärke $\chi = -0,02$. Dieser Wert stimmt mit dem Wert von F. W. GRAY und J. DAKERS²⁾ (0,00) recht gut überein.

Na₂CrO₄ wurde aus reinstem CrO₃ und reinster NaOH-Lösung hergestellt; die beim Kochen leicht getrübe Lösung wurde filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Zweimal umkristallisierte Präparate ergaben sowohl nach dem Trocknen bei 110° als auch nach dem Schmelzen χ_g -Werte zwischen + 0,06 und + 0,08. In einigen Fällen war eine ganz geringe Feldstärkenabhängigkeit vorhanden, so daß auf $H = \infty$ extrapoliert werden mußte. $\chi_g = +0,07$ wurde als richtig angesehen. F. W. GRAY und J. DAKERS²⁾ gaben + 0,12 an.

Molybdänverbindungen

MoO₃. Sowohl ein Kahlbaum-Präparat („reinst für analytische Zwecke“) wie ein durch Verglühen von Ammoniummolybdat („Kahlbaum, zur Analyse“) dargestelltes und durch Sublimieren gereinigtes Präparat ergaben $\chi_g = +0,02$. Dieser Wert stimmt überein mit einer Bestimmung von W. BILTZ und H. FENDIUS³⁾.

K₂MoO₄. Ein „garantiert reines“ Präparat von de Haën, das 0,43% H₂O enthielt und frei von Karbonat war, ergab $\chi_g = -0,16$. Für wasserfreies K₂MoO₄ ergibt sich der gleiche Wert.

Na₂MoO₄. Es wurden zwei Präparate aus MoO₃ und NaOH-Lösung hergestellt. Von diesen wurde eines nur bei Zimmertemperatur getrocknet; es enthielt 14,95% H₂O (Na₂MoO₄ · 2,02H₂O) und ergab einen χ_g -Wert von - 0,194; daraus folgt für das wasserfreie Salz - 0,10. Das andere Präparat wurde bis zum Schmelzen erhitzt und gepulvert; es enthielt nach der Messung 0,2% H₂O. $\chi_g = -0,10$. Dieser Wert stimmt mit dem vorigen Präparat überein. Literaturwerte für K₂MoO₄ und Na₂MoO₄ liegen nicht vor.

¹⁾ S. FREED u. CH. KASPER, l. c.

²⁾ F. W. GRAY u. J. DAKERS, l. c.

³⁾ H. FENDIUS, Dissertation Hannover 1930.

Wolframverbindungen

WO₃. Ein Kahlbaum-Präparat („Rein“) wurde durch Glühen entwässert. Das Präparat enthielt eine Spur Eisen; $\chi_g = -0,06$. Ein weiteres Präparat wurde aus umkristallisiertem Na₂WO₄ hergestellt. $\chi_g = -0,06$. Von den Literaturwerten kommen unseren Bestimmungen am nächsten die Werte von W. BILTZ und H. FENDIUS¹⁾ (+0,03) bzw. von ST. MEYER²⁾ (-0,19).

K₂WO₄. Ein Kahlbaum-Präparat („rein“) wurde gelinde erhitzt; es enthielt eine kleine Menge Karbonat; $\chi_g = -0,18$.

Na₂WO₄. Dihydrat „Kahlbaum, zur Analyse“ mit 10,95% H₂O (Na₂WO₄ · 2,01 H₂O) ergab $\chi_g = -0,20$, also für wasserfreies Salz -0,14. Zur Darstellung des wasserfreien Salzes wurde das Hydrat umkristallisiert und bis zum Schmelzen erhitzt. Der hier erhaltene Wert ist ebenfalls $\chi_g = -0,14$. Der von S. FREED und CH. KASPER³⁾ angegebene Wert -0,1958 scheint sich auf das Dihydrat zu beziehen.

Uranverbindungen

UO₂(NO₃)₂. Ein Kahlbaum-Präparat („krist. für analytische Zwecke“) wurde einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, es entsprach dann der Zusammensetzung UO₂(NO₃)₂ · 2,26 H₂O; $\chi_g = -0,01$, d. h. für das wasserfreie Salz $\chi_g = +0,06$. Ein zweites Präparat, das nur eineinhalb Tage getrocknet war, entsprach einem 3,11-Hydrat. Die Suszeptibilität dieses Präparats war zwischen 90 und 290° abs. unabhängig von der Temperatur; sie betrug bei Zimmertemperatur -0,03₄. Für wasserfreies Salz ergibt sich $\chi_g = +0,06$ ⁴⁾.

UO₄ · xH₂O. Eine verhältnismäßig leicht „magnetisch“ rein darstellbare Verbindung ist das Peroxyd, das durch Fällung einer vorher filtrierten Uranylazetat- oder Nitrat-Lösung mit H₂O₂-Lösung erhalten, auf einem Membranfilter gesammelt und mit heißem Wasser gewaschen wurde. Der Wassergehalt war je nach der Art und Dauer des Trocknens verschieden. Präparat I war im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet; es entsprach der Zusammensetzung UO₄ · 2,30 H₂O; $\chi_g = +0,07$ ₄ bzw. +0,18 für wasserfreies UO₄. Präparat II war

¹⁾ H. FENDIUS, l. c.

²⁾ ST. MEYER, l. c.

³⁾ S. FREED u. CH. KASPER, l. c.

⁴⁾ S. FREED u. CH. KASPER, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 4674 finden für UO₂SO₄ · 3 H₂O $\chi_g = -0,0232$; mit $\chi_{\text{SO}_4^{2-}} = -37$ gibt dies $\chi_{\text{UO}_2^{2+}} = +66$, während unser Wert für UO₂(NO₃)₂ mit $\chi_{\text{NO}_3^-} = -20$ für $\chi_{\text{UO}_2^{2+}} = +64$ ergibt. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen, insbesondere für die Diamagnetismuskorrektur. FREED u. KASPER geben allerdings mit der gleichen Diamagnetismuskorrektur $\chi_{\text{UO}_2^{2+}} = +57,03$ an. Der Unterschied ist offenbar durch eine Korrektur für den Eisengehalt ($2 \cdot 10^{-6}$ g für 1 g Salz) bedingt; die Höhe dieser Korrektur erscheint jedoch unverständlich. — Etwa den gleichen Wert ($\chi_{\text{UO}_2^{2+}} = +56$) findet R. W. LAWRENCE, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 782. — A. NICOLAU, C. R. Acc. Roum. 2 (1937) 34 hat neuerdings Messungen an Lösungen von Uranylnitrat und -Sulfat durchgeführt. Er findet um so höhere Werte für die UO₄-Gruppe, je verdünnter die Lösung ist. Dem entspricht, daß auch der niedrigste Wert, den er erhielt, noch etwas höher ist, als der von uns für das feste Salz bestimmte.

kürzere Zeit getrocknet ($\text{UO}_4 \cdot 9,68\text{H}_2\text{O}$); $\chi_g = -0,17$ bzw. $+0,15$. Präparat III schließlich wurde bei 110° getrocknet: $\text{UO}_4 \cdot 2,24\text{H}_2\text{O}$; $\chi_g = +0,07$, bzw. $+0,18$ für wasserfreies UO_4 . Bei Präparat III wurde außerdem festgestellt, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität praktisch Null ist. Als Mittelwert wird $\chi_g = +0,17$ angenommen.

UO₃. Urantrioxyd wurde aus folgenden Stoffen durch langsames Erhitzen im Sauerstoffstrome dargestellt:

1. Uranylнитрат. 2. Uranylammoniumkarbonat. 3. Urantetroxydhydrat.

1. Die Zersetzung von Uranylнитрат führte bei sorgfältiger Ausführung (Erhitzen im Aluminiumblock bei streng eingehaltener Temperatur) zu nahezu UO_2 -freien Präparaten, die jedoch noch etwas Wasser (und vielleicht auch noch etwas Nitrat) enthielten. Eine Übersicht gibt die folgende Zusammenstellung.

	Temperatur beim Entwässern	% UO_3	% UO_2	χ_g	$\chi_{g, \text{kor.}}^1)$
a	330°	98,7	$< 0,04$	$+0,256$	$+0,27$
b	360°	99,7	0,15	$+0,280$	$+0,28$
c	375°	99,6	$< 0,07$	$+0,296$	$+0,30$
d	380°	99,7	$< 0,04$	$+0,274$	$+0,28$

} +0,28

Bei d) wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität untersucht; sie stieg zwischen 290 und 90° um 20% . Nimmt man an, daß dies durch eine paramagnetische Verunreinigung bedingt ist, die das CURIE'sche Gesetz streng befolgt, so ist anzunehmen, daß der bei Zimmertemperatur gemessene Wert um etwa 9% zu hoch ist. Der Mittelwert der obigen Messung ($+0,28$) wäre demnach auf $+0,25$ zu verkleinern.

2. Die Zersetzung von Uranylammoniumkarbonat im Sauerstoffstrome brachte eine Bestätigung des eben genannten Wertes. Da die UO_3 -Gehalte hier jedoch niedriger waren, sind diese Werte etwas weniger zuverlässig. Das Salz selbst wurde durch Eindunsten der aus Uranylнитрат und überschüssigem Ammoniumkarbonat erhaltenen filtrierten Lösung erhalten. Man untersuchte folgende Präparate:

Vorbehandlung	% UO_3	χ_g	$\chi_{g, \text{kor.}}^1)$
a) 12 Stunden auf 330° erhitzt	97,1	$+0,23$	$+0,25$
b) 4 " " 370° "	97,8	$+0,28$	$+0,29$
c) 6 " " 390° "	97,4	$+0,26$	$+0,28$

} +0,27

Bei dem Präparat c) wurde festgestellt, daß Temperaturabhängigkeit nicht besteht.

3. Dagegen führte die Zersetzung von wasserhaltigem Uranperoxyd nicht zu brauchbaren Werten. Ein Teil der Präparate erwies sich als feld-

¹⁾ Unter der Annahme, daß die Differenz des UO_3 -Gehaltes gegen 100% auf Wasser zurückzuführen ist.

stärkenabhängig, besaß also ferromagnetische Verunreinigungen¹⁾. Aber auch die Präparate mit feldstärkenunabhängiger Suszeptibilität ergaben stark wechselnde und auffällig hohe Werte. Es ist dies offensichtlich auf paramagnetische Verunreinigungen (UO_2 ?) zurückzuführen. Dafür spricht die bei einem Präparat gemessene Temperaturabhängigkeit:

$T^\circ_{\text{abs.}}$	χ_g	χ_{UO_3}
290	+ 0,58	+ 0,24
195	+ 0,74	+ 0,23
90	+ 1,38	+ 0,26

Die Werte lassen sich durch die Gleichung: $\chi_g = A + B/T$ darstellen, die der Annahme entspricht, daß eine das CURIEsche Gesetz befolgende paramagnetische Verunreinigung ($\chi = B/T$) vorhanden ist. Die dem UO_3 selbst zukommende Grammsuszeptibilität χ_{UO_3} ($= A$) stimmt mit den nach 1 und 2 erhaltenen Werten sehr befriedigend überein.

Als Mittelwert für UO_3 dürfte jedenfalls $\chi_g = +0,26$ ziemlich sicher sein. Dieser Wert ist sehr viel niedriger als der von WEDEKIND und HORST²⁾ angegebene (+ 1,08), er ist aber höher als der von W. SUCKSMITH³⁾ (< 0).

$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ⁴⁾. Ein wasserhaltiges Produkt wurde durch Fällung von Uranyl-nitrat mit einer filtrierten Lösung von sehr reinem Kaliumhydroxyd gewonnen; das mit heißem Wasser gründlich ausgewaschene Salz entsprach nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 2,20 \text{ H}_2\text{O}$ und ergab: $\chi_g = +0,12_4$, also für wasserfreies Salz: $\chi_g = +0,17_5$. Weitere Präparate wurden durch Erhitzen im elektrischen Tiegelofen entwässert; eine Zersetzung (Verfärbung, UO_2 -Bildung) wurde dabei im Gegensatz zum Natriumsalz (vgl.

¹⁾ Worauf die des öfteren beobachteten ferromagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen sind, ist noch aufzuklären.

²⁾ E. WEDEKIND u. C. HORST, Ber. dtsh. chem. Ges. 48 (1915), 105.

³⁾ W. SUCKSMITH, Philos. Mag. J. Sci. (7) 14 (1932), 1115.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Leider wurde es versäumt, für diese beiden Salze Uran- und Alkalibestimmungen durchzuführen, da wir nicht daran zweifelten, daß die Präparate der Formel $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$ entsprachen. Nach einer soeben erschienenen Untersuchung von R. FLATT und W. HESS, Helv. Chimica Acta 21 (1938) 1506 besitzt aber das Kaliumsalz selbst bei Alkaliüberschuß nur die Zusammensetzung $\text{K}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$, ohne Alkaliüberschuß bildet sich sogar $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{23}$. Mit diesen Formeln ergäbe sich $\chi_{\text{Mol.}}$, korr. für den Diamagnetismus, zu + 127 bzw. + 113 (bezogen auf 1 Uran-Atom). Diese Werte sind zwar von den in Tabelle 1 S. 362 angegebenen nicht sehr verschieden; es würde sich aber jetzt ergeben: $\chi_{\text{Uranat}} < \chi_{\text{UO}_3}$, was dem Verhalten der übrigen Elemente besser entsprechen würde. Auch wäre mit den niedrigeren dieser Werte der Paramagnetismus von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bzw. UO_4 praktisch erreicht. — Wie weit auch für das Natrium-Uranat eine Abweichung von der Formel $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ in Frage kommt, läßt sich zur Zeit nicht sagen. Unter der Annahme der Formeln $\text{Na}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ und $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{23}$ würden sich $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werte von + 127 bzw. + 118 ergeben.

unten) nicht beobachtet. Drei Präparate ergaben: $\chi_g = +0,18_s$ bzw. $0,18_s$ bzw. $+0,168$. Der Mittelwert ist $\chi_g = +0,18$. Die Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur.

Na₂U₂O₇¹⁾. Die Reindarstellung dieses Salzes, das auf die gleiche Weise gewonnen wurde wie das Kaliumsalz, ist schwieriger, da es sich beim Entwässern zu zersetzen beginnt. Man untersuchte daher nur bei 110° teilweise entwässerte Präparate. Präparat I, das noch 1,93 Mole H₂O enthielt, ergab $\chi_g = +0,162$; für Präparat II (Na₂U₂O₇ · 2,06 H₂O) fand man $\chi_g = +0,158$. Die gemessenen Suszeptibilitäten führen in beiden Fällen zu dem Wert $\chi_g = +0,21$ für das wasserfreie Salz.

B. Die Ergebnisse

1. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, in der zunächst neben den gemessenen χ_g -Werten die $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werte verzeichnet sind, die sich jeweils auf ein Grammatom Cr usw. beziehen (also z. B. $\frac{1}{2}$ K₂Cr₂O₇). Diese Zahlen besagen noch nicht

Tabelle 1

Zusammenstellung der Suszeptibilitätswerte · 10⁶ für die Elemente der 6. Gruppe

	χ_g , gef.	$\chi_{\text{Mol.}}$	$\chi_{\text{Mol.}}$, korr. f. Diamagn.	
CrO ₃	+ 0,40	+ 40	+ 79	+ 74
K ₂ Cr ₂ O ₇	+ 0,10	+ 15	+ 72	
Na ₂ Cr ₂ O ₇	+ 0,21	+ 28	+ 76	
K ₂ CrO ₄	− 0,02	− 4	+ 72	+ 69
Na ₂ CrO ₄	+ 0,07	+ 11	+ 68	
MoO ₃	+ 0,02	+ 3	+ 48	+ 43
K ₂ MoO ₄	− 0,16	− 38	+ 44	
Na ₂ MoO ₄	− 0,10	− 21	+ 42	
MoF ₆	− 0,12 ₄	− 26	+ 27	[+ 44 ²⁾]
WO ₃	− 0,06	− 14	+ 35	+ 27
K ₂ WO ₄	− 0,18	− 59	+ 27	
Na ₂ WO ₄	− 0,14	− 41	+ 26	
WF ₆	− 0,13 ₇	− 40	+ 18	[+ 35 ²⁾]
WCl ₆	− 0,18	− 71	+ 81	[+ 51 ²⁾]
UO ₂ (NO ₃) ₂	+ 0,06	+ 24	+ 107	+ 130 ¹⁾
UO ₄	+ 0,17	+ 51	+ 111	
UO ₃	+ 0,26	+ 74	+ 128	
K ₂ U ₂ O ₇ ¹⁾	+ 0,18	+ 60	+ 132 ¹⁾	
Na ₂ U ₂ O ₇ ¹⁾	+ 0,21	+ 66	+ 129 ¹⁾	
UF ₆	+ 0,12	+ 43	+ 106	

¹⁾ Vgl. Anm. ⁴⁾ S. 361.

²⁾ Mit $\chi_{\text{F}^-} = -10 \cdot 10^{-6}$ berechnet, vgl. Text.

³⁾ Mit $\chi_{\text{Cl}^-} = -17 \cdot 10^{-6}$ berechnet, vgl. Text.

viel, da die Gesamtsuszeptibilitäten außer dem hier zur Erörterung stehenden Paramagnetismus auch noch den Diamagnetismus der verschiedenen Ionen bzw. Atome enthalten. Nun ist es leider nicht möglich, eine Korrektur für diesen Diamagnetismus mit völliger Sicherheit anzugeben. Man kennt heute zwar den Diamagnetismus der Alkalimetallionen in den Alkalimetallhalogeniden ziemlich zuverlässig; man weiß aber z. B. über den Diamagnetismus des O^{2-} -Ions noch nichts Endgültiges. Um daher die erforderliche Korrektur für den Diamagnetismus überhaupt vornehmen zu können, muß man von einem vereinfachten Schema ausgehen. Wir haben im folgenden die von W. R. ANGUS¹⁾ theoretisch berechneten Werte zugrunde gelegt. Einmal stimmen diese in den Fällen, in denen sich dies prüfen läßt, recht befriedigend mit den Versuchsdaten überein. Vor allem aber hat man so den Vorteil, daß alle Korrekturen aus einem in sich abgestimmten System stammen. Sehr fraglich bleibt allerdings, ob man den „theoretischen“ Wert des O^{2-} -Ions für alle Verbindungen unverändert übernehmen darf, da es sich hier ja um Gitter bzw. Komplexe mit sehr hochgeladenen positiven Ionen handelt, durch deren Einfluß die Sauerstoff-Ionen deformiert und ihr Diamagnetismus wahrscheinlich etwas verkleinert wird. Durch diese Unsicherheit, die z. B. für CrO_3 bis zu $10 \cdot 10^{-6}$ betragen kann wird aber weder der Gang der zu erörternden Paramagnetismuswerte noch ihre Größenordnung betroffen.

Die benutzten Diamagnetismuswerte $\cdot 10^{-6}$ sind: O^{2-} 11,25; $O^{\pm 0}$ 6,13; Na^+ 3,74; K^+ 13,06; NO_3^- 20,1; F^- 7,25; Cr^{6+} 5,15; Mo^{6+} 11,38; $W^{6+} \sim 15$; $U^{6+} \sim 20$. Von diesen stützt sich der für NO_3^- auf direkte experimentelle Bestimmungen; W^{6+} und U^{6+} sind geschätzt, die übrigen nach ANGUS.

2. Die Tabelle 1 zeigt, daß sich bei allen vier Elementen die Werte bei gleichem positivem Ion (Cr^{6+} usw.) von Verbindung zu Verbindung nur sehr wenig verändern. Etwas heraus fallen bei den Sauerstoffverbindungen Uranyl nitrat und Uranperoxyd; diese Verbindungen sind ja aber auch den übrigen nicht streng vergleichbar. An Einzelheiten wäre zu bemerken, daß beim Chrom, Molybdän und Wolfram die Paramagnetismuswerte für die Salze von Sauerstoffsäuren etwas kleiner sind als die der Oxyde. Ob dieser Effekt allerdings reell ist, muß offen bleiben; denn er unterschreitet kaum die experimentellen Fehler sowie die Unsicherheit der Diamagnetismuskorrekturen. Beim Uran ist von diesem Effekt

¹⁾ W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 136 (1932), 569.

nichts festzustellen; hier würde er in jedem Falle innerhalb der experimentellen Fehler liegen¹⁾.

Die Paramagnetismuswerte für die von P. HENKEL und W. KLEMM²⁾ gemessenen Fluoride liegen durchweg etwas niedriger als die Mittelwerte für die Sauerstoffverbindungen. Auch hier muß betont werden, daß dieser Unterschied durchaus durch die Diamagnetismuskorrekturen bedingt sein kann; nimmt man z. B. für das F^- -Ion eine Ionenssuszeptibilität von $-10 \cdot 10^{-6}$ an, die nach den Untersuchungen von G. W. BRINDLEY und F. HOARE³⁾ sowie von K. KIDO⁴⁾ durchaus möglich ist, so erhält man die in der Tabelle geklammert angegebenen Werte, die sich von den Oxydwerten praktisch nicht mehr unterscheiden. Auf jeden Fall sind diese Fluoridwerte ein ausgezeichneter, unabhängiger Beleg dafür, daß der Gang, den die Tabelle 1 für den Paramagnetismus in der Reihe: Chrom-Molybdän-Wolfram-Uran erkennen läßt, reell und nicht durch experimentelle Fehler entsteht ist.

Ergibt sich somit für die Sauerstoff- und Fluorverbindungen ganz allgemein, daß sich der temperaturunabhängige Paramagnetismus bei ein und demselben positiven Bestandteil kaum stärker unterscheidet, als es der Unsicherheit der Diamagnetismuskorrekturen entspricht, so darf man auf der anderen Seite dieses Ergebnis nicht ohne weiteres auch für andere Anionen verallgemeinern; hierfür liegt vorläufig noch viel zu wenig Versuchsmaterial vor. So entspricht zwar der aus der Messung von V. J. VAIDYANATHAN⁵⁾ für $TiCl_4$ berechnete Paramagnetismus (+ 34) ausgezeichnet dem Wert, den man für TiO_2 auf Grund einer unveröffentlichten Messung von P. EHRLICH ableitet (+ 36); andererseits erhält man aber aus der von W. KLEMM und H. STEINBERG⁶⁾ für WCl_6 bestimmten Suszeptibilität einen Paramagnetismus von + 81, der erheblich höher ist als der für WO_3 ermittelte Wert (+ 35). Es ist aber denkbar, daß es unrichtig ist, beim WCl_6 den vollen Wert für den Diamagnetismus des Cl^- -Ions einzusetzen; rechnet man hier z. B. mit dem Cl^- -Wert - 17, den man aus der experimentell für CCl_4 bestimmten Suszeptibilität ableitet, — was vielleicht in Anbetracht der hohen Ladung des W^{6+} -Ions nicht ganz unvernünftig ist —, so erhält man für den Paramagnetismus des WCl_6 den Wert + 51, der dem Wert für WO_3 näher kommt⁷⁾. Man ersieht gerade aus diesem Beispiele

¹⁾ Vgl. auch Anm. ⁴⁾ S. 361.

²⁾ P. HENKEL u. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 70.

³⁾ G. W. BRINDLEY u. F. HOARE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152** (1935), 342.

⁴⁾ K. KIDO, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I **21** (1932), 149, 288.

⁵⁾ V. J. VAIDYANATHAN, Nature **128** (1931), 189.

⁶⁾ W. KLEMM u. H. STEINBERG, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 193.

⁷⁾ Zu einem außerordentlich hohen Paramagnetismus (+ 255) führt der von H. FENDIUS, Dissertation Hannover 1931, gemessene Wert für WBr_6 ; das Präparat war aber wohl nicht ganz frei von Wolfram V-Verbindungen.

deutlich, wie schwer es ist, über die Abhängigkeit des Paramagnetismus von Anion eindeutige Aussagen zu machen. Immerhin darf man hoffen, daß sich durch weiteres experimentelles Material die Sachlage etwas wird klären lassen.

3. Während man somit über die Abhängigkeit des temperaturunabhängigen Paramagnetismus von den negativen Bindungspartnern noch nichts Endgültiges aussagen kann, ist die Abhängigkeit vom positiven Bestandteile ganz eindeutig: die Werte fallen stark vom Chrom zum Molybdän, schwach vom Molybdän zum Wolfram und steigen dann wieder stark vom Wolfram zum Uran; die Uran VI-Verbindungen zeigen sogar einen wesentlich stärkeren Magnetismus als die Chrom VI-Verbindungen.

Die hier gefundene Abstufung stimmt im großen und ganzen sehr gut mit der Farbe der Verbindungen überein: die Verbindungen mit hohem Paramagnetismus (Chrom und Uran) sind fast ausnahmslos farbig, die schwach magnetischen (Molybdän und Wolfram) ganz überwiegend farblos. Damit ist die S. 355 angegebene Forderung der Theorie über den Zusammenhang zwischen temperaturunabhängigem Paramagnetismus und Farbe erfüllt.

Auch die Tatsache, daß der Paramagnetismus in der Reihe: CrO_4^{2-} (gelb), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (gelbrot), CrO_3 (rot) wahrscheinlich etwas ansteigt, würde diesem allgemeinen Zusammenhang entsprechen. Im Widerspruch zu dieser Regel steht jedoch die Tatsache, daß WO_3 im Gegensatz zu den farblosen MoO_3 gelb gefärbt ist. Auch überrascht, daß das nahezu farblose UF_6 praktisch den gleichen Magnetismus zeigt wie das stark farbige UO_3 . Es ist eben die „Farbe“ keine eindeutig mit dem positiven Ion verbundene Eigenschaft, die man ohne eine eingehende Diskussion des Absorptionsspektrums übersehen könnte. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus dagegen ist offenbar ganz überwiegend durch den positiven Bestandteil bestimmt.

Es scheint ferner ein Zusammenhang dieses Paramagnetismus mit der Beständigkeit der betreffenden Wertigkeitsstufe zu bestehen: er ist um so größer, je mehr das betreffende Element die Neigung hat, in niederwertige Verbindungen überzugehen. So ist ja allgemein bekannt¹⁾, daß sich Chrom VI-Verbindungen verhältnismäßig leicht reduzieren lassen; Molybdän VI- und Wolfram VI-Verbindungen sind wesentlich beständiger, aber auch hier besteht noch ein gewisser Unterschied, indem z. B. die höchste Chlorverbindung des Molybdäns das Pentachlorid, die des Wolframs dagegen das Hexachlorid ist. Dem hohen Paramagnetismus des Urans entspricht es dann wiederum, daß die Uran VI-Verbindungen wieder leichter reduzierbar sind; die „Normalwertigkeit“ des Urans ist ja vier!

¹⁾ Vgl. dazu die Wertigkeitsregeln von W. BILTZ, Angew. Chem. 46 (1933), 224.

4. Nachdem man so in der sechsten Gruppe eine zuverlässige Übersicht gewonnen hat, ist es natürlich von Interesse festzustellen, wie die Dinge in den anderen Gruppen liegen. Stellt man sich hier die Literaturwerte zusammen (vgl. Tabelle 2 und 3), so erhält

Tabelle 2

Temperaturunabhängiger Paramagnetismus bei einigen Oxyden
(Die geklammerten Werte sind nicht gemessen, sondern geschätzt)

1. Große Periode	Sc ₂ O ₃ $\sim +12^1)$	TiO ₂ $+36^4)$	V ₂ O ₅ $+64^7)$	CrO ₃ $+79$	Mn ₂ O ₇ $(+95)$
2. dgl.	Y ₂ O ₃ $\sim +16^2)$	ZrO ₂ $+23^5)$	Nb ₂ O ₅ $+28^5)$	MoO ₃ $+48$	Ma ₂ O ₇ $(+60)$
3. dgl.	La ₂ O ₃ $\sim +15^3)$	HfO ₂ $(+20)$	Ta ₂ O ₅ $(+25)$	WO ₃ $+35$	Re ₂ O ₇ $+46^6)$
4. dgl.	—	ThO ₂ $+34^6)$	Pa ₂ O ₅ $(\sim +70)$	UO ₃ $+128$	—

man trotz des Umstandes, daß einige Werte noch einer Nachprüfung bedürfen, im großen und ganzen ein recht übersichtliches Bild:

a) Ebenso wie in der sechsten findet man auch in den übrigen Gruppen von der ersten zur dritten großen Periode einen Abfall der Paramagnetismuswerte⁹⁾. Sehr interessant schien, wie sich in der

¹⁾ Eine unveröffentlichte Bestimmung von H. BOMMER ergab $\chi_g = -0,19 \cdot 10^{-6}$; da das Präparat eine geringe paramagnetische Verunreinigung besaß, ist die zweite Stelle hinter dem Komma um mehrere Einheiten unsicher.

²⁾ Eine unveröffentlichte Bestimmung von H. BOMMER ergab $\chi_g = -0,18 \cdot 10^{-6}$; wegen eines geringen Gehalts ($\sim 0,01\%$) an hochmagnetischen Yttererden mußte hier ziemlich stark korrigiert werden, so daß die zweite Stelle hinter dem Komma unsicher ist.

³⁾ Eine soeben erschienene Mitteilung von R. B. HALLER u. P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 85, die mit großer Sorgfalt durchgeführt zu sein scheint, ergab, daß der Paramagnetismus von La₂O₃ etwas temperaturabhängig ist. Auch schwanken die Werte je nach der Herstellungsart. Die nach dieser Arbeit berechneten Werte für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus liegen zwischen $+11$ und $+19 \cdot 10^{-6}$.

⁴⁾ Eine unveröffentlichte Bestimmung von P. EHRLICH ergab $\chi_g = +0,08 \cdot 10^{-6}$.

⁵⁾ ST. MEYER, Ann. Phys. 69 (1899), 236.

⁶⁾ Nach einer Messung von P. EHRLICH, vgl. Text.

⁷⁾ W. KLEMM u. E. HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 365; der Wert ist für eine geringe paramagnetische Verunreinigung korrigiert. Der Wert von N. PERAKIS, J. Physique Radium 8 (1927), 473 stimmt damit befriedigend überein.

⁸⁾ N. PERAKIS u. L. CAPATOS, J. Physique Radium [7] 6 (1935), 462.

⁹⁾ In der 3. Gruppe ist allerdings der Paramagnetismus von Y₂O₃ etwas größer als der von Sc₂O₃; jedoch dürfte bei der Kleinheit des Paramagnetismus dieses abweichende Verhalten zwanglos dadurch zu erklären sein, daß die Korrektur für die Verunreinigung nicht ganz richtig durchgeführt wurde.

vierten Gruppe das Thoriumoxyd verhalten würde. Herr P. EHRLICH hat auf unsere Bitte die Suszeptibilität von ThO_2 bestimmt; er fand $\chi_g = -0,07 \cdot 10^{-6}$. Leider ist beim Th^{4+} die Diamagnetismuskorrektur nur ungenau anzugeben; sie dürfte aber mindestens $30 \cdot 10^{-6}$ betragen. Mit diesem Wert erhält man für ThO_2 $\chi_{\text{Mol}} = +34 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert ist zwar nicht größer als der von TiO_2 , wohl aber als der von ZrO_2 . Dies zeigt, daß das bei Uran gefundene Verhalten abgeschwächt auch für die vierte große Periode gilt.

Tabelle 3

Temperaturunabhängiger Paramagnetismus $\cdot 10^{-5}$
bei einigen Anionen

VO_3^- + 69 ¹⁾	CrO_4^{2-} + 69	MnO_4^{1-} + 86 ²⁾
	MoO_4^{2-} + 43	
	WO_4^{2-} + 27	ReO_4^{1-} + 34 ³⁾
	$\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ + 130	

b) Ferner ergibt sich, daß der konstante Paramagnetismus in allen Fällen mit der Gruppennzahl ansteigt. Es entspricht dies sowohl der Zunahme der Farbigkeit (vgl. z. B. den Übergang $\text{Sc}_2\text{O}_3 \dots \text{CrO}_3$ bzw. Mn_2O_7 !) als auch der zunehmenden Neigung, niedrigere Wertigkeiten zu bilden.

Man kann daher sagen, daß die aus dem Verhalten der Verbindungen der sechsten Gruppe abgeleiteten Regeln über den temperaturunabhängigen Paramagnetismus ganz allgemein gelten. Freilich wird es im einzelnen nötig sein, noch weiteres experimentelles Material zu beschaffen, um diese Erkenntnisse zu vertiefen. Vor allem wäre es erwünscht, die Lichtabsorption systematisch zu erforschen und das Zahlenmaterial über die Beständigkeit der Verbindungen zu vervollständigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung auch dieser Untersuchung.

¹⁾ N. A. PERAKIS, J. Physique Radium 8 (1927), 473 (Ammonium- und Natriumsalz).

²⁾ T. ISHIWARA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I 3 (1914), 303.

³⁾ N. PERAKIS u. L. CAPATOS, J. Physique Radium [7] 6 (1935), 462; (Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz).

Zusammenfassung

1. Es wurde das magnetische Verhalten von Sauerstoffverbindungen des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans untersucht.

2. Der bei allen Verbindungen vorhandene temperaturunabhängige Paramagnetismus ist bei den Oxyden und Fluoriden nur in geringem Maße von den negativen Verbindungspartnern bzw. dem Verbindungstyp abhängig, stark dagegen von dem positiv sechswertigen Ion. Er fällt in der Reihe Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} und steigt dann zum U^{6+} wieder stark an.

3. In großen Zügen bestätigen die gefundenen Werte die Forderung der Theorie, daß der temperaturunabhängige Paramagnetismus um so größer ist, je mehr die Lichtabsorption nach langen Wellen verschoben ist. Ferner zeigt sich, daß er um so größer ist, je unbeständiger die Verbindung ist.

4. Die aus dem Verhalten der Verbindungen der sechsten Gruppe abgeleiteten Schlüsse gelten, soweit die Literaturwerte dies übersehen lassen, auch für die anderen Gruppen der großen Perioden.

Danzig, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1939.

Berichtigung

zu der Abhandlung: „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86.“ [Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 129]. Statt S. 129 unterste Zeile bis S. 130 Zeile 3 von oben ist zu lesen:

„Die Temperatur, bei welcher der P_4 - bzw. As_4 -Druck der Di-Verbindung eine Atmosphäre erreicht, liegt

	Zersetzungsprodukte
für ReP_2 bei 1083°	ReP/P_4
für ReAs_2 „ 855°	Re/As_4

Die Gesamtbildungswärme bei Entstehung von ReAs_2 aus den festen Elementen ist wesentlich kleiner (etwa 3 kcal.), als die Teilbildungswärme bei der Synthese von ReP_2 aus ReP und festem Phosphor (13 kcal.).“

W. BILTZ.

Register für die Bände 238—240

(Bearbeitet von Fr. Weibke, Stuttgart)

Autorenregister

- Baukloh, W., 1938, 239, 365. Über die Reduktion von Wolframoxyd mit festem Kohlenstoff und Wasserstoff (m. E. Jaeger).
- Benrath, A., 1938, 240, 67. Das System Kobaltbromid-Ammoniumbromid-Wasser zwischen 0° und 100° (m. B. Schiffers).
- 1938, 240, 80. Das System Kobaltchlorid-Natriumchlorid-Wasser zwischen 25° und 100° (m. E. Neumann).
- Benrath, Hanna, 1938, 240, 87. Das System Kobaltchlorid-Lithiumchlorid-Wasser.
- Biltz, Wilhelm, 1938, 238, 69. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 81. Thoriumphosphide (m. E. F. Strotzer und K. Meisel).
- 1938, 238, 81. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 82. Über das System Tantal/Schwefel (m. A. Köcher).
- 1938, 238, 395. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 83. Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor (m. A. Rink und F. Wiechmann).
- 1938, 239, 216. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 84. Zirkoniumphosphide (m. E. F. Strotzer und K. Meisel).
- 1939, 240, 117. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 85. Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor (m. H.-J. Ehrhorn und K. Meisel).
- 1939, 240, 129. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86. Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen (m. F. Wiechmann und M. Heimbürg).
- 1939, 240, 368. Berichtigung zu der Abhandlung: „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86.“ [Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939). 129.]
- Böhm, J., 1938, 238, 350. Über Galliumhydroxyd mit Diasporstruktur (m. G. Kahan).
- Börger, Erika, 1938, 239, 321. Methoden, die Bildungswärmen der Oxyde stark reduzierender Elemente zu bestimmen (m. W. A. Roth und H. Siemonsen).
- 1938, 239, 327. Notiz über die Bildungswärme von (HBr) (m. W. A. Roth).
- Brosset, Cyrill, 1938, 238, 201. Die Kristallstruktur des Chioliths.
- 1938, 239, 301. Herstellung und Kristallbau einiger Alkalialuminiumfluoride vom Typus TiAlF_4 .
- Bryjak, E., 1938, 238, 255. Röntgenanalyse des Systems Arsen-Antimon (m. W. Trzebiatowski).
- Bunde, Karl, 1938, 239, 418. Die Bildung von Magnesiumtitanaten aus den Oxyden im festen Zustande. [21. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen] (m. W. Jander).
- Chomse, Heinz, 1938, 238, 236. Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. III. Lumineszenzfähige Erdalkalikarbonate (m. W. Lutzenberger).
- Christeleit, Winfried, 1938, 239, 133. Komplexsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle (m. P. Pfeiffer).
- Cohn, Günther, 1938, 239, 113. Für Frage der Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen (m. J. A. Hedvall).
- Czeglédy, D. v., 1938, 239, 27. Zur Konstitution der zweischaligen Komplexverbindungen (m. Á. v. Kiss).

- Degenhard, Werner**, 1938, 239, 17. Die chemischen Veränderungen von geschmolzenen Alkali-Nitraten bei Temperaturen von 400—600° C (m. K. Leschewski).
- Diepschlag, E.**, 1938, 239, 197. Bestimmung der inneren Reibung von Roh- und Gußeisen nach dem Torsionsverfahren (m. O. Gessner).
- Dihlström, Klas**, 1938, 239, 57. Über den Bau des wahren Antimontetroxyds und des damit isomorphen Stibiotantalits, SbTaO_4 .
- Dihn, P.**, 1938, 240, 31. Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. III. Barium-Hydroxylapatit (m. R. Klement).
- 1938, 240, 40. Über Kalk-Alkaliphosphate. Bemerkungen zu den gleichnamigen Arbeiten von H. H. Franck und Mitarbeitern (m. R. Klement).
- Egidius, Th. F.**, 1938, 240, 97. Mercurosalze und deren Amidoverbindungen (3. Mitteilung).
- Ehrhorn, Hans-Joachim**, 1939, 240, 117. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 85. Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor (m. W. Biltz und K. Meisel).
- Einicke, Erich**, 1938, 238, 113. Studium über das Gallium, Indium und Thallium.
- Fast, J. D.**, 1938, 239, 145. Über die Herstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide. IV. Das Auftreten niedrigerer Zirkonjodide bei der Herstellung duktilen Zirkons.
- Frers, J. N.**, 1938, 240, 1. Über ein natürliches periodisches System der nicht-ionogenen Verbindungen (2. Mitteilung).
- Frings, K.**, 1938, 238, 209. Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkalisulfat-Wasser. II. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 1 (m. W. Schröder und E. Kehren).
- Funk, H.**, 1938, 239, 288. Über die Reaktion einiger wasserfreier Chloride mit wasserfreier Essigsäure und Ameisensäure (m. F. Römer).
- Gawrych, St.**, 1938, 238, 406. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLIV. Die Umwandlung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyds in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m. A. Krause).
- Gessner, O.**, 1938, 239, 197. Bestimmung der inneren Reibung von Roh- und Gußeisen nach dem Torsionsverfahren (m. E. Diepschlag).
- Glemser, Oskar**, 1939, 240, 161. Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)-oxyds (m. E. Gwinner).
- Gopal, Ram**, 1939, 240, 217. Konstitution von Jodsäure. III (m. M. R. Nayar, L. N. Srivastava, A. B. Sen und P. N. Sharma).
- Gott, Otto**, 1938, 239, 345. Systematische magnetische Messungen an Eisenverbindungen, insbesondere der Verlauf der magnetischen Eigenschaften beim Übergang vom zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen (m. W. Krings).
- Grüntzig, W.**, 1939, 240, 313. Über die Schmelzpunktsalternation der höheren, einsäurigen Triglyzeride.
- Gwinner, Erich**, 1939, 240, 161. Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)-oxyds (m. O. Glemser).
- Hahn, Harry**, 1938, 239, 273. Zur Kenntnis des Zinknitrides. Metallamide und Metallnitride. IV. Mitteilung (m. R. Juza und A. Neuber).
- 1938, 239, 282. Über die Kristallstrukturen von Cu_3N , GaN und InN . Metallamide und Metallnitride. V. Mitteilung (m. R. Juza).
- Hahnrahts, J.**, 1938, 239, 39. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. II (m. W. Schröder und E. Kehren).
- Haraldsen, Haakon**, 1938, 239, 369. Magnetochemische Untersuchungen. XXX. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Chrom/Selen (m. F. Mehmed).
- 1939, 240, 337. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 87. Über die Phosphide des Kupfers.
- Hartleif, Gerhard**, 1938, 238, 353. Beiträge zur Struktur des Kieselglases und der Kalisilikatgläser.
- Hedvall, J. Arvid**, 1938, 239, 113. Zur Frage der Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen (m. G. Cohn).
- 1938, 239, 295. Über die Lösbarkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck (m. O. Weiler).

- Hedvall, J. Arvid, 1938, 240, 15. Reaktionsversuche im festen Zustand mit Gemischen aus aktivem Fe_2O_3 und CaO (m. S. O. Sandberg).
- Heimburg, Martha, 1939, 240, 129. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86. Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen (m. W. Biltz und F. Wiechmann).
- Henglein, E., 1938, 239, 14. Untersuchungen im System Cr-P (m. H. Nowotny).
- Herrmann, Heinz, 1938, 239, 65. Die Gleichgewichte zwischen Aluminium und Natrium mit ihren Chloriden und Fluoriden im Schmelzfluß. [6. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß] (m. W. Jander).
- Hesse, Erich, 1939, 240, 289. Über die Legierungen des Galliums mit Gold (m. Fr. Weibke).
- Hieber, Walter, 1939, 240, 241. Stickoxydverbindungen von Kobalt(I)-halogeniden (m. R. Marin).
- 1939, 240, 261. Über Metallcarbonyle. XXVIII. Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff aus Kobaltverbindungen (m. H. Schulten und R. Marin).
- Hölemann, Hans, 1938, 239, 257. Über die isotherme Entwässerung von Doppelsalzen des Schönittyps. Röntgenographische Untersuchungen.
- Hönigsmid, O., 1939, 240, 284. Das Atomgewicht des Cassiopeiums. Analyse des Cassiopeiumtrichlorids (m. F. Wittner).
- Hoffmann, I., 1939, 240, 173. Gleichgewichtsstudien über erzbildende Sulfide. I (m. R. Schenck, W. Knepper und H. Vögler).
- Hoffmann, Josef, 1938, 238, 385. Nachweis verschiedenwertiger Manganatome in Mineralien.
- Hofmann, U., 1938, 238, 1. Über Graphitsalze (m. W. Rüdorff).
- Hompesch, H., 1938, 239, 225. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. III. II. Über die Doppelsulfatbildung zwischen Natrium und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. 2. (Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°) (m. W. Schröder und P. Mirbach).
- Ievins, A., 1938, 238, 175. Die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten nach der Pulver- und der Drehkristallmethode (m. M. Straumanis und K. Karlsons).
- Illner, Karl-Wilhelm, 1939, 240, 273. Über die Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CO}_2$. VII. Der Einfluß von Katalysatoren auf die Einstellung des Calcit-Wollastonit-Gleichgewichtes (m. C. Kröger).
- Jaeger, E., 1938, 239, 365. Über die Reduktion von Wolframoxyd mit festem Kohlenstoff und Wasserstoff (m. W. Baukloh).
- Jander, Wilhelm, 1938, 239, 65. Die Gleichgewichte zwischen Aluminium und Natrium mit ihren Chloriden und Fluoriden im Schmelzfluß. [6. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß] (m. H. Herrmann).
- 1938, 239, 95. Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Spinells aus MgO und Al_2O_3 im festen Zustand auftreten. [19. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen] (m. H. Pfister).
- 1938, 239, 418. Die Bildung von Magnesiumtitanaten aus den Oxyden im festen Zustände. [21. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustände bei höheren Temperaturen] (m. K. Bunde).
- Juza, Robert, 1938, 239, 273. Zur Kenntnis des Zinknitrides. Metallamide und Metallnitride. IV. Mitteilung (m. A. Neuber und H. Hahn).
- 1938, 239, 282. Über die Kristallstrukturen von Cu_3N , GaN und InN . Metallamide und Metallnitride. V. Mitteilung (m. H. Hahn).
- Kahan, G., 1938, 238, 350. Über ein Galliumhydroxyd mit Diasporstruktur (m. J. Böhm).
- Kapfenberger, W., 1938, 238, 273. Das Atomgewicht des Europiums. Analyse des Europiumdichlorids.
- Karlsons, K., 1938, 238, 175. Die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten nach der Pulver- und der Drehkristallmethode (m. M. Straumanis und A. Ievins).

- Kehren, E., 1938, 238, 209. Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkali-sulfat-Wasser. II. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 1 (m. W. Schröder und K. Frings).
- 1938, 239, 39. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. II (m. W. Schröder und J. Hahnrahts).
- Kiss, Á. v., 1938, 239, 27. Zur Konstitution der zweischaligen Komplexverbindungen (m. D. v. Czeglédy).
- Kleese, W., 1938, 239, 399. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. IV. II. Über die Doppelsalzbildung zwischen Kalium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. (Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°) (m. W. Schröder).
- Klemenc, Alfons, 1938, 239, 1. Über Reaktionen des Dicarbonsäures (m. G. Wagner).
- 1939, 240, 167. Glimmlichtelektrolyse. XI. Zur Bildung und Konstitution der Perschwefelsäure und Caro-Säure.
- Klement, R., 1938, 240, 31. Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. III. Barium-Hydroxylapatit (m. P. Dihn).
- 1938, 240, 40. Über Kalk-Alkaliphosphate. Bemerkungen zu den gleichnamigen Arbeiten von H. H. Franck und Mitarbeitern (m. P. Dihn).
- Klemm, Wilhelm, 1939, 240, 355. Magnetochemische Untersuchungen. XXXI. Über den Paramagnetismus von Verbindungen des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans (m. W. Tilk).
- Knepper, W., 1939, 240, 173. Gleichgewichtsstudien über erzbildende Sulfide. I (m. R. Schenck, I. Hoffmann und H. Vögler).
- Köcher, Adolf, 1938, 238, 81. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 82. Über das System Tantal/Schwefel (m. W. Biltz).
- Kohlschütter, H. W., 1939, 240, 232. Topochemisch hergestellte Eisenhydroxydpräparate (m. H. Siecke).
- Kothe, Klaus, 1939, 240, 322. Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Kupferchromatlösungen (m. K. Leschewski).
- Kratzsch, G., 1938, 239, 329. Ramanspektroskopische Untersuchungen. XIII. Beiträge zur Struktur der Perchlorsäure (m. A. Simon und H. Reuther).
- Krause, Alfons, 1938, 238, 406. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLIV. Die Umwandlung des röntgenographisch amorphen EisenIII-hydroxyds in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (m. St. Gawrych).
- 1938, 239, 305. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLVI. Über die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der EisenIII-hydroxyde (m. A. Lewandowski).
- 1938, 239, 395. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLVIII. Die Aktivität des Eisenrosts (m. A. Lewandowski).
- Krings, Walter, 1938, 239, 345. Systematische magnetische Messungen an Eisenverbindungen, insbesondere der Verlauf der magnetischen Eigenschaften beim Übergang vom zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen (m. O. Gott).
- Kröger, Carl, 1939, 240, 273. Über die Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CO}_2$. VII. Der Einfluß von Katalysatoren auf die Einstellung des Calcit-Wollastonit-Gleichgewichtes (m. K. W. Illner).
- Kroll, W., 1939, 240, 331. Über die Reduzierbarkeit des Berylliumoxydes.
- Külkens, H., 1938, 238, 189. Über Phosphornitril-fluoride (m. O. Schmitz-Dumont).
- Kurtenacker, A., 1938, 238, 335. Über die Einwirkung von Stickoxyd auf Thio-sulfat und Sulfid (m. H. Löschner).
- Leschewski, Kurt, 1938, 239, 17. Die chemischen Veränderungen von geschmolzenen Alkali-Nitraten bei Temperaturen von $400\text{--}600^\circ\text{C}$ (m. W. Degenhard).
- 1938, 239, 180. Die kalte Verbrennung von Kohlenoxyd unter Überführung in Ammoncarbonat durch ammoniakalische Kupfersalzlösungen (m. H. Möller und B. Steinmann).
- 1939, 240, 322. Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Kupferchromatlösungen (m. K. Kothe).

- Lewandowski, A., 1938, **239**, 305. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLVI. Über die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der EisenIII-hydroxyde (m. A. Krause).
- 1938, **239**, 395. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLVIII. Die Aktivität des Eisenrostes (m. A. Krause).
- Lichtenberg, H., 1938, **239**, 189. Über die Quecksilberanfälligkeit des Aluminiums.
- Linhard, Martin, 1938, **239**, 155. Über Cyansäure. III. Das Schmelzsystem Cyansäure-Wasser.
- Löschner, H., 1938, **238**, 335. Über die Einwirkung von Stickoxyd auf Thiosulfat und Sulfid (m. A. Kurtenacker).
- Lundquist, Dick, 1938, **239**, 85. Röntgenuntersuchung des Systems Co-S (m. A. Westgren).
- Lutzenberger, Walter, 1938, **238**, 236. Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. III. Lumineszenzfähige Erdalkalicarbonate (m. H. Chomse).
- Lux, Hermann, 1938, **240**, 21. Die Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen.
- Lyden, Ragnar, 1939, **240**, 157. Über die Oxydation des Chrom(3)-oxyds durch Gold(3)-oxydhydrat (Metagoldsäure).
- Magneli, Arne, 1938, **238**, 268. Röntgenuntersuchung von Kobalt-Wolframlegierungen (m. A. Westgren).
- Marin, Richard, 1939, **240**, 241. Stickoxydverbindungen von Kobalt(I)-halogeniden (m. W. Hieber).
- 1939, **240**, 261. Über Metallcarbonyle. XXVIII. Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff aus Kobaltverbindungen (m. W. Hieber und H. Schulten).
- Mehmed, Fuad, 1938, **239**, 369. Magnetochemische Untersuchungen. XXX. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Chrom/Selen (m. H. Haraldsen).
- Meisel, Karl, 1938, **238**, 69. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 81. Thoriumphosphide (m. E. F. Strotzer und W. Biltz).
- 1938, **239**, 216. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 84. Zirkoniumphosphide (m. W. Biltz und E. F. Strotzer).
- 1939, **240**, 117. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 85. Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor (m. W. Biltz und H.-J. Ehrhorn).
- 1939, **240**, 300. Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden.
- Meyer, Kurt, 1938, **239**, 161. Karbidstudien mit der Methanaufbaumethode. II (m. R. Schenck).
- Mirbach, P., 1938, **239**, 225. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. III. II. Über die Doppelsulfatbildung zwischen Natrium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. 2. (Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°) (m. W. Schröder und H. Hompesch).
- Möller, Heinz, 1938, **239**, 180. Die kalte Verbrennung von Kohlenoxyd unter Überführung in Ammoncarbonat durch ammoniakalische Kupfersalzlösungen. (m. K. Leschewski und B. Steinmann).
- Morawietz, W., 1939, **240**, 145. Über die Mischkristalle des Kryoliths mit Tonerde (m. E. Zintl).
- Nayar, M. Raman, 1939, **240**, 217. Konstitution von Jodsäure. III (m. L. N. Srivastava, A. B. Sen, R. Gopal und P. N. Sharma).
- Neuber, Anna, 1938, **239**, 273. Zur Kenntnis des Zinknitrides. Metallamide und Metallnitride. IV. Mitteilung (m. R. Juza und H. Hahn).
- Neumann, E., 1938, **240**, 80. Das System Kobaltchlorid-Natriumchlorid-Wasser zwischen 25° und 100° (m. A. Benrath).
- Neumann, R., 1938, **238**, 103. Die katalytische Aktivität wäßriger Wolframtrioxydsuspensionen (m. F. Reiff).
- Neusser, E., 1938, **239**, 240. Über die Molybdate, Wolframate und Vanadate einiger Chromkomplexe.
- Nial, Olaf, 1938, **238**, 287. Röntgenuntersuchung von Kobalt-Zinnlegierungen und ein Vergleich des Systems Co-Sn mit Fe-Sn und Ni-Sn.
- Nowotny, H., 1938, **239**, 14. Untersuchungen im System Cr-P (m. E. Henglein).

- Pfeiffer, Paul, 1938, 239, 133. Komplexsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle (m. W. Christeleit).
- Pfister, Hans, 1938, 239, 95. Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Spinells aus MgO und Al_2O_3 im festen Zustand auftreten. [19. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen] (m. W. Jander).
- Plank, E., 1938, 238, 51. Mechanismus der Korrosion wasserzersetzender Metalle (m. A. Urmánczy).
- Poelvoorde, H. van, 1938, 238, 305. Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkalisulfat-Wasser. III. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 2 (m. W. Schröder).
- Prandtl, Wilhelm, 1938, 238, 65. Über die Darstellung von reinem Terbiumoxyd. — 1938, 238, 225. Über die Wertigkeit des Praseodyms und des Terbiums (m. G. Rieder).
- 1938, 238, 321. Erfahrungen bei der Darstellung der seltenen Erden.
- Reiff, F., 1938, 238, 103. Die katalytische Aktivität wäßriger Wolframtrioxydsuspensionen (m. R. Neumann).
- Reuther, H., 1938, 239, 329. Ramanspektroskopische Untersuchungen. XIII. Beiträge zur Struktur der Perchlorsäure (m. A. Simon und G. Kratzsch).
- Rieder, Georg, 1938, 238, 225. Über die Wertigkeit des Praseodyms und des Terbiums (m. W. Prandtl).
- Ringbom, Anders, 1938, 238, 94. Über die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten.
- Rink, Anneliese, 1938, 238, 395. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 83. Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor (m. W. Biltz und F. Wiechmann).
- Römer, F., 1938, 239, 288. Über die Reaktion einiger wasserfreier Chloride mit wasserfreier Essigsäure und Ameisensäure (m. H. Funk).
- Roth, W. A., 1938, 239, 321. Methoden, die Bildungswärmen der Oxyde stark reduzierender Elemente zu bestimmen (m. E. Börger und H. Siemonsen).
- 1938, 239, 327. Notiz über die Bildungswärme von HBr (m. E. Börger).
- Rüdorff, W., 1938, 238, 1. Über Graphitsalze (m. U. Hofmann).
- Sandberg, S. O., 1938, 240, 15. Reaktionsversuche im festen Zustand mit Gemischen aus aktivem Fe_2O_3 und CaO (m. J. A. Hedvall).
- Schenck, Rudolf, 1938, 239, 161. Karbidstudien mit der Methanaufbaumethode. II (m. K. Meyer).
- 1939, 240, 173. Gleichgewichtsstudien über erzbildende Sulfide. I (m. I. Hoffmann, W. Knepper und H. Vögler).
- Schiffers, B., 1938, 240, 67. Das System Kobaltbromid-Ammoniumbromid-Wasser zwischen 0° und 100° (m. A. Benrath).
- Schmitz-Dumont, O., 1938, 238, 189. Über Phosphornitril-fluoride (m. H. Kulkens).
- Schrevelius, Nils, 1938, 238, 241. Röntgenuntersuchungen der Verbindungen $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, NaSbF_6 , NaSbO_3 und gleichartiger Stoffe.
- Schröder, W., 1938, 238, 209. Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkalisulfat-Wasser. II. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 1 (m. E. Kehren und K. Frings).
- 1938, 238, 305. Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkalisulfat-Wasser. III. Das ternäre System Cerium(3)-sulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. 2. (m. H. van Poelvoorde).
- 1938, 239, 39. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. II (m. J. Hahnrraths und E. Kehren).
- 1938, 239, 225. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. III. II. Über die Doppelsulfatbildung zwischen Natrium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. 2. (Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{--NaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°) (m. H. Hompesch und P. Mirbach).
- 1938, 239, 399. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. IV. III. Über die Doppelsaltbildung zwischen Kalium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. (Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°) (m. W. Kleese).

- Schröder, W., 1938, 240, 50. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. V. IV. Über die Doppelsalzbildung zwischen Ammonium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. I (m. H. Schwedt).
- Schütza, Heinz, 1938, 239, 245. Über Gleichgewichte zwischen Cl_2 und Br_2 und Metallhalogenidschmelzen.
- Schulten, H., 1939, 240, 261. Über Metallcarbonyle. XXVIII. Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff aus Kobaltverbindungen (m. W. Hieber und R. Marin).
- Schwedt, H., 1938, 240, 50. Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. V. IV. Über die Doppelsalzbildung zwischen Ammonium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. I (m. W. Schröder).
- Sen, A. B., 1939, 240, 217. Konstitution von Jodsäure. III (m. M. R. Nayar, N. L. Srivastava, R. Gopal und P. N. Sharma).
- Sharma, P. N., 1939, 240, 217. Konstitution von Jodsäure. III. (m. M. R. Nayar, L. N. Srivastava, A. B. Sen und R. Gopal).
- Siecke, H., 1939, 240, 232. Topochemisch hergestellte Eisenhydroxydpräparate (m. H. W. Kohlschütter).
- Siemonsen, H., 1938, 239, 321. Methoden, die Bildungswärmen der Oxyde stark reduzierender Elemente zu bestimmen (m. W. A. Roth und E. Börger).
- Simon, A., 1938, 239, 329. Ramanspektroskopische Untersuchungen. XIII. Beiträge zur Struktur der Perchlorsäure (m. H. Reuther und G. Kratzsch).
- Spychalski, R., 1938, 239, 317. Zur Stabilität von Kieseloxydhydraten definierter Zusammensetzung.
- Srivastava, L. N., 1939, 240, 217. Konstitution von Jodsäure. III (m. M. R. Nayar, A. B. Sen, R. Gopal und P. N. Sharma).
- Steinmann, Bruno, 1938, 239, 180. Die kalte Verbrennung von Kohlenoxyd unter Überführung in Ammoncarbonat durch ammoniakalische Kupfersalzlösungen (m. K. Leschewski und H. Möller).
- Straumanis, M., 1938, 238, 175. Die Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten nach der Pulver- und der Drehkristallmethode (m. A. Ievins und K. Karlsons).
- Strotzer, Erich Ferdinand, 1938, 238, 69. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 81. Thoriumphosphide (m. W. Biltz und K. Meisel).
- 1938, 239, 216. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 84. Zirkoniumphosphide (m. W. Biltz und K. Meisel).
- Tengnér, Staffan, 1938, 239, 126. Über Diselenide und Ditelluride von Eisen, Kobalt und Nickel.
- Tilk, Woldemar, 1939, 240, 355. Magnetochemische Untersuchungen. XXXI. Über den Paramagnetismus von Verbindungen des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans (m. W. Klemm).
- Tourky, A. Riad, 1939, 240, 198. Zum Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. I. Die in sauren Lösungen beständige niedermolekulare Kieselsäure.
- 1939, 240, 209. Zum Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. II. Strukturelle Beobachtungen.
- Trzebiatowski, W., 1938, 238, 255. Röntgenanalyse des Systems Arsen/Antimon (m. E. Bryjak).
- 1939, 240, 142. Über die Existenz der β -Phase im As/Sb-System als Antwort an P. E. Wretblad.
- Udgård, A., 1939, 240, 150. Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus (m. E. Zintl).
- Urmánczy, A., 1938, 238, 51. Mechanismus der Korrosion wasserzersetzender Metalle (m. E. Plank).
- Vögler, Herbert, 1939, 240, 173. Gleichgewichtsstudien über erzbildende Sulfide. I. (m. R. Schenck, I. Hoffmann und W. Knepper).
- Wagner, Georg, 1938, 239, 1. Über Reaktionen des Dicarbondigases (m. A. Klemenc).
- Wartenberg, H. von, 1938, 238, 297. Regelbare Darstellung sehr reinen Sauerstoffs. — 1938, 238, 299. Die thermische Dissoziation des Sauerstoffs.

- Weibke, Friedrich**, 1939, 240, 289. Über die Legierungen des Galliums mit Gold (m. E. Hesse).
- Weiler, Olof**, 1938, 239, 295. Über die Lösbarkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck (m. J. A. Hedvall).
- Westgren, A.**, 1938, 238, 268. Röntgenuntersuchung von Kobalt-Wolfram-legierungen (m. A. Magneli).
- 1938, 239, 82. Die Kristallstruktur von Ni_3S_2 .
- 1938, 239, 85. Röntgenuntersuchung des Systems Co-S (m. D. Lundquist).
- Wickert, Kurt**, 1938, 239, 89. Wasser als Beimengung in flüssigem Schwefeldioxyd.
- Wiechmann, Friedel**, 1938, 238, 395. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 83. Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor (am. W. Biltz und A. Rink).
- 1939, 240, 129. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 86. Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen (m. M. Heimbürg und W. Biltz).
- Wittner, F.**, 1939, 240, 284. Das Atomgewicht des Cassiopeiums. Analyse des Cassiopeiumtrichlorids (m. O. Hönigschmid).
- Wretblad, P. E.**, 1939, 240, 139. Eine neue Deutung der angeblichen β -Phase des Systems As-Sb.
- Zintl, E.**, 1939, 240, 145. Über die Mischkristalle des Kryoliths mit Tonerde (m. W. Morawietz).
- 1939, 240, 150. Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus (m. A. Udgård).

Sachregister

A

- Abbau, isothermer**, v. 2-Antimon-3-sulfid d. H_2 ; Einfl. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Bi_2S_3 . R. Schenck u. a. **240**, 173.
- v. Doppelsalzhydraten d. Schönit-Typs; Röntgenunters. H. Hölemann, **239**, 257.
- d. Kupfer-Phosphor-Legierungen. H. Haraldsen, **240**, 337.
- v. Kupfer-1-sulfid d. H_2 . R. Schenck u. a., **240**, 173.
- v. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, **240**, 129.
- v. Silizium-2-oxyd-Hydraten. R. Spsychalski, **239**, 317.
- v. Tantalsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **238**, 81.
- v. 2-Wismut-3-sulfid d. H_2 ; Einfl. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Sb_2S_3 . R. Schenck u. a., **240**, 173.
- v. Zirkonphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **239**, 216.
- Abbau, thermischer**, v. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, **240**, 117.
- v. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, **240**, 117.
- Absorption** s. auch Sorption.
- v. Kohlen-1-oxyd d. bas. Kupferchromatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, K. Kothe, **240**, 322.
- Acetylen**. Bldg. b. d. Rk. zw. 3-Kohlenstoff-2-oxyd u. H_2 . A. Klemenc, G. Wagner, **239**, 1.
- Adsorption** s. auch Sorption, Absorption.
- Äthylalkohol**. Zerf., katalyt., i. Ggw. v. Phosphoren, bestrahlten. G. Cohn, J. A. Hedvall, **239**, 113.
- Äthylendiamin**. Rk. m. Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.
- Aggregation** v. Kieselsäure i. Natriumsilikatlsgg.; Einfl. v. H-Ionenkonz., Alter u. Art d. Säure. A. R. Tourky, **240**, 198.
- v. Kieselsäure i. Natriumsilikatlsgg.; Struktur d. Ausfällungsprodd. A. R. Tourky, **240**, 209.
- Aktivität** v. Katalysatoren bei Gasrkk.; Einfl. einer Bestrahlung. G. Cohn, J. A. Hedvall, **239**, 113.
- Aktivität, katalytische**, v. Wolfram-3-oxyd-Suspensionen, wäBr. F. Reiff, R. Neumann, **238**, 103.
- Aktivitäten** v. Bleibromid-Bleichloridschmelzen. H. Schütza, **239**, 245.
- Alkalimetalle**. Verbb., intermetallische, m. Quecksilber; Einordnung i. d. Syst. d. nichtionogenen Verbb. J. N. Frers, **240**, 1.
- Alkalinitrate**. Zers. b. 460—600°, auch i. Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, **239**, 17.
- Alkalinitrite**. Bldg. b. d. Zers. v. Alkalinitraten b. 460—600°, auch in Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, **239**, 17.
- Alterung**. Einfl. a. d. Abbau v. Silizium-2-oxyd-Hydraten. R. Spsychalski, **239**, 317.
- v. Eisenhydroxyd (Fe^{III}), amorphem, zu γ - bzw. α -2-Eisen-3-oxyd. A. Krause, St. Gawrych, **238**, 406.
- v. Galliumoxyd, elektrolyt. erzeugtem. E. Einecke, **238**, 113.

- Aluminium.** Anodische Formierung, Sperrfähigkeit, Ventilwirkung. E. Einecke, 238, 113.
- Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
 - Best., kolorimetr., kleiner Mengen. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 - Einfl. einer Amalgamierung a. d. Rk. m. Luft. H. Lichtenberg, 239, 189.
 - Einfl. a. d. Zers., therm., v. Alkalinitraten. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
 - Elektrolyse v. Natriumaluminatlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 - Gleichgew., heterog., d. Rkk. $3\text{NaCl} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$ u. $3\text{NaF} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 - f. Gleichrichter, elektrolyt. E. Einecke, 238, 113.
- Aluminium-1-Ammonium-4-fluorid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. TiAlF_4 . C. Brosset, 239, 301.
- Aluminium-3-chlorid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $3\text{NaCl} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$; Existenz v. NaAlCl_4 i. Schmelzfl. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Aluminium-3-fluorid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $3\text{NaF} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$; Existenz v. Na_3AlF_6 i. Schmelzfl. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Aluminium-1-Kalium-4-fluorid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. TiAlF_4 . C. Brosset, 239, 301.
- Aluminium-1-Natrium-4-chlorid.** Einfl. a. d. Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Al} + 3\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Aluminium-3-Natrium-6-fluorid.** Einfl. a. d. Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Al} + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$; Dissoziation v. $[\text{AlF}_6]'''$ i. Schmelzfluß. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Mischkrist. m. Al_2O_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- 3-Aluminium-5-Natrium-14-fluorid (Chiolith).** Kristallgitter, Röntgendiagr. Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. Ti_2AlF_5 . C. Brosset, 238, 201.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Rk. m. MgO i. festem Zustand; Eigensch. d. vor d. Spinellbldg. entstehenden Zwischenzustände. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- α -2-Aluminium-3-oxyd.** Lösl. i. fest. Kryolith; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- γ -2-Aluminium-3-oxyd.** Bldg. b. d. Rk. v. Aluminium, amalgamiert., m. Luft. H. Lichtenberg, 239, 189.
- Aluminium-1-Rubidium-4-fluorid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. TiAlF_4 . C. Brosset, 239, 301.
- Aluminium-1-Thallium-4-fluorid.** Kristallgitter, Ähnlichkeit m. Ti_2AlF_5 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- Isomorphie m. KAlF_4 , NH_4AlF_4 u. RbAlF_4 . C. Brosset, 239, 301.
- Aluminium-2-Thallium-5-fluorid.** Kristallgitter, Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- Ameisensäure.** Rk. m. Erdalkalichloriden u. a. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Ammoniak.** Einfl. a. d. Inversionsgeschwindigkeit v. Rohrzucker i. Ggw. v. WO_3 -Suspensionen. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
- Ammoniumbromid.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoBr}_2\text{--NH}_4\text{Br--H}_2\text{O}$. A. Benrath, B. Schiffers, 240, 67.
- Ammoniumchromat.** Rk. m. Kohlen-1-oxyd. K. Leschewski, K. Rothe, 240, 322.
- 2-Ammonium-1-karbonat.** Bldg. b. d. Oxydat. v. Kohlen-1-oxyd i. ammoniakal. Cu^{I} -salzlsgg. K. Leschewski, H. Möller, B. Steinmann, 239, 180.
- 2-Ammonium-1-sulfat.** Doppelsalze m. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; Lösl.-Gleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
- Doppelsalze m. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; Lösl.-Gleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
 - Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.

- Analyse v. Apatit; Ursache d. Rotfärbung. J. Hoffmann, 238, 385.
- v. Beryllium- u. Ammoniumsulfat-Hydraten. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
 - Best., colorimetr., kleiner Al-Mengen. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 - Best. v. Quecksilber, Chlor u. Ammoniak. Th. F. Egidius, 240, 97.
 - v. Cassiopeium-3-chlorid z. Atomgew.-Best. v. Cp. O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
 - v. Europium-2-chlorid z. Atomgew.-Best. d. Eu. W. Kapfenberger, 238, 273.
 - v. Gallium-Kolloidlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 - v. Graphit-1-hydro-1-sulfat u. anderen Graphitsalzen. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
 - v. Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl u. a. Verbb. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
 - d. Kupfer-Phosphor-Legierungen. H. Haraldsen, 240, 337.
 - v. Manganmineralen. Nachweis d. Wertigkeit, versch., des Mn. J. Hoffmann, 238, 385.
 - v. Manganspat; Ursache d. Rotfärbung. J. Hoffmann, 238, 385.
 - v. Molybdaten, Wolframaten u. Vanadaten v. Chromamminen (Cr^{III}). E. Neusser, 239, 240.
 - v. Osmiumphosphiden d. Abbau, therm., W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
 - v. 3-Phosphornitril-2-hydro-8-fluorid-2-Hydrat ($[\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6]\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
 - v. Rheniumarseniden d. therm. Abbau. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
 - d. Rk.-Produkte d. C_3O_2 m. H_2 bzw. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
 - v. Rotzinkerz. J. Hoffmann, 238, 385.
 - v. Rutheniumphosphiden; Best. d. Ru als RuS_2 . W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a. 239, 39.
 - v. Thorium. Reinheitsprüfung. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 - v. 3-Thorium-4-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 - v. Tierknochen; Best. d. Gehaltes an seltenen Erden. H. Lux, 240, 21.
 - v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
 - v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
 - s. auch Maßanalyse.
- Anodische Formierung v. Aluminium.** E. Einecke, 238, 113.
- v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.
- Antimon.** Gleichgew., heterog., i. d. Syst. Cu-Sb-S u. Ag-Sb-S. R. Schenck u. a. 240, 173.
- Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{S}$ i. Ggw. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Bi_2S_3 . R. Schenck u. a., 240, 173.
 - Legg., binäre, m. Arsen; Röntgenanalyse; Nachweis einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
 - Legg., binäre, m. Arsen; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
 - Legg., binäre, m. Arsen; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- Antimon-1-Ammonium-6-fluorid.** Isomorphie m. KSbF_6 u. TeSbF_6 ; Bezieh. zu NaSbF_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
- Antimon-1-Kalium-6-fluorid.** Isomorphie m. NH_4SbF_6 u. TlSbF_6 ; Bezieh. zu NaSbF_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
- Antimon-1-Lithium-6-hydroxyd.** Darst., Röntgendiagr., D., Kristallgitter. N. Schrewelius, 238, 241.
- Antimon-1-Natrium-6-fluorid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter. N. Schrewelius, 238, 241.
- Antimon-1-Natrium-2-hydroxy-4-fluorid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter. N. Schrewelius, 238, 241.

- Antimon-1-Natrium-6-hydroxyd.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. AgSb(OH)_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
- 2-Antimon-4-oxyd (Sb^{III} , Sb^{V}).** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. SbTaO_4 . K. Dohlström, 239, 57.
- Antimon-1-Silber-6-hydroxyd.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. NaSb(OH)_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
- 2-Antimon-3-sulfid.** Abbau, isotherm., d. H_2 ; Einfl. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Bi_2S_3 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Antimon-1-Thallium-6-fluorid.** Isomorphie m. NH_4SbF_6 u. KSbF_6 ; Bezieh. zu NaSbF_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
- Apatit.** Analyse; Ursache d. Rotfärbung. J. Hoffmann, 238, 385.
- Apparat z. Abbau, isotherm., v. Arseniden.** F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
- z. Analyse v. Osmiumphosphiden d. Abbau, therm. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - z. Analyse d. Rk.-Produkte d. C_3O_2 m. H_2 bzw. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
 - z. Analyse v. Stickoxydverbb. v. Kobalthalogeniden d. Säurezers. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
 - z. Best. d. Bildungswärmen v. Oxyden stark reduzierender Elemente. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, 239, 321.
 - z. Best. der Diffusionskoeff. von Gasen in Flüssigkeiten. A. Ringbom, 238, 94.
 - z. Best. d. Dissoziation, therm., v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, 238, 299.
 - z. Best. d. Kristallisationsgeschwindigkeit v. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Best. d. Leitfähigkeit, elektr., v. SO_2 , auch i. Ggw. v. Wasser. K. Wickert, 239, 89.
 - z. Best. d. Zähigkeit v. Eisen- u. anderen Metallschmelzen. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
 - z. Chloraufschluß v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
 - z. Dampfdichtebest. v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
 - z. Darst. u. Reinigung v. *Per*-Chlorsäure. A. Simon u. a., 239, 329.
 - z. Darst. v. Sauerstoff d. katalyt. Zers. v. H_2O_2 . H. von Wartenberg, 238, 297.
 - z. Darst. v. Zirkon-4-jodid u. niederen Zirkonjodiden. J. D. Fast, 239, 145.
 - z. Elektrolyse v. Natriumgallatlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Erhitzen v. gefälltem RuS_2 b. d. Analyse. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - f. gasvolumetr. Bestimmungen. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
 - z. Herst. von Gallium-Einkristalldrähten. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Herst. v. Gallium-Kolloiden. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Intensitätsmessung v. Röntgeninterferenzen v. Gläsern. G. Hartleif, 238, 353.
 - Küvette, heizbare, z. Aufnahme v. Ramanspektren. A. Simon u. a., 239, 329.
 - aus Kupfer z. Rk. v. 3-Phosphornitril-6-chlorid m. Blei-2-fluorid. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
 - z. Kristallisation v. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Polarisierung, anodischen, v. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
 - z. Reduktion v. BeO d. Ti . W. Kroll, 240, 331.
 - z. Reinigung v. Mangan d. Vakuumdest. R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
 - z. Rk. v. 3-Phosphornitril-6-chlorid m. Silberfluorid. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

- Apparat f. Schüttelversuche in NO-Atmosphäre.** A. Kurtenacker, H. Löscher, 238, 335.
- z. Unters. d. Erstarrung i. Syst. Cyansäure-Wasser. M. Linhard, 239, 155.
- z. Unters. d. Zerf., katalyt., v. N_2O bzw. d. Rk. zw. N_2O u. H_2 . G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
- z. Unters. d. Zerf., katalyt., v. C_2H_5OH . G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
- Arsen.** Dampfdruck üb. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
- Legg., binäre, m. Antimon; Röntgenanalyse; Nachweis einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- Legg., binäre, m. Antimon; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
- Legg., binäre, m. Antimon; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- Arsensäure.** Rk. m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
- Atomgewicht v. Cassiopeium;** Neubest. d. Analyse v. $CpCl_3$. O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
- v. Europium; Neubest. d. Analyse v. $EuCl_2$. W. Kapfenberger, 238, 273.
- Ausdehnungskoeffizient v. Aluminium n. Röntgenuntersuchungen.** M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Best. aus Röntgenaufnahmen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Kobalt-1-Quecksilber-4-rhodanid (\parallel u. \perp zur c-Achse) n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Lithiumchlorid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Lithiumfluorid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Natriumbromid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Natriumchlorid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Thallium-1-bromid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Thallium-1-chlorid n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Zinn (\parallel u. \perp zur c-Achse) n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.

B

- Barium-2-chlorid.** Nichtrk. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Bariumkarbonat.** Grundmaterial f. Phosphore m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Barium-4-Phenanthrolin-2-per-chlorat-8-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christleit, 239, 133.
- 3-Barium-2-phosphat.** Bldg. b. d. Hydrolyse v. $BaHPO_4$; Darst.; Rk. m. BaO_2 u. H_2O . R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
- Barium-1-hydro-1-phosphat.** Hydrolyse; Bldg. v. 3-Barium-2-phosphat. R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
- 10-Barium-2-Hydroxy-6-phosphat.** Darst.; Röntgendiagr., D., Kristallgitter. R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
- Beryllium-2-Ammonium-2-sulfat-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $BeSO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$; D. d. Lsgg. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
- Beryllium-2-chlorid.** Rk. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Beryllium-2-Kalium-2-sulfat-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $BeSO_4-K_2SO_4-H_2O$; D. d. Lsgg. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.

- Beryllium-6-Natrium-4-sulfat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 225.
- 3-Beryllium-4-Natrium-5-sulfat-12-Hydrat.** Nichtexistenz i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., 239, 39.
- Berylliumoxyd.** Bildungswärme. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, 239, 321.
— Reduktion d. Ti im Hochvakuum b. hoh. Tempp. W. Kroll, 240, 331.
- Berylliumsulfat.** Reindarst., Reinheitsprüfung. W. Schröder u. a., 239, 39.
- Berylliumsulfat-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 225.
— Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
- Berylliumsulfat-4-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
— Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
— Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 39.
— Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 225.
- Benzidin.** Rk. m. Mangan-2-oxyd. J. Hoffmann, 238, 385.
- Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.
- Bindungsenergie** s. Energie d. Bindung.
- Blei.** Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, i. d. Nähe d. Schmpkt. E. Einecke, 238, 113.
- Blei-thio-antimonide.** Abbau, isotherm., m. H_2 ; heterog. Gleichgew. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Blei-2-bromid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{PbBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Br}_2$; Aktivitäten v. $\text{PbBr}_2\text{-PbCl}_2$ -Schmelzen. H. Schütza, 239, 245.
- Blei-2-chlorid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{PbCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{PbBr}_2 + \text{Cl}_2$; Aktivitäten v. $\text{PbCl}_2\text{-PbBr}_2$ -Schmelzen. H. Schütza, 239, 245.
- Blei-2-fluorid.** Rk. m. 3-Phosphornitril-6-chlorid ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- Blei-4-Phenanthrolin-2-per-chlorat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Blei-2-Pyridin-2-per-chlorat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Blei-1-sulfid.** Einfl. a. d. Abbau, isotherm., v. 2-Antimon-3-sulfid u. 2-Wismut-3-sulfid d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Blei-thio-wismutide.** Abbau, isotherm., m. H_2 ; heterog. Gleichgew. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Brechungszahl** v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- Brom.** Gleichgew., homog., d. Rk. $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$. H. Schütza, 239, 245.
— Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Br}_2 + \text{MeCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{MeBr}_2$ (Me = Pb, Cd, 2Na, 2K, 2Ag). H. Schütza, 239, 245.
- Brom-1-chlorid.** Gleichgew., homog., d. Rk. $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
- Bromwasserstoff.** Bildungswärme. W. A. Roth, E. Börger, 239, 327.
— Wärmetönung d. Rk. $[\text{Ag}] + \text{HBr, aq} = \frac{1}{2}(\text{H}_2) + [\text{AgBr}]$. W. A. Roth, E. Börger, 239, 327.

C

- Cadmium-2-bromid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{CdBr}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
- Cadmium-2-chlorid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{CdCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CdBr}_2 + \text{Cl}_2$. H. Schütza, 239, 245.
— Nichtrk. m. Essigsäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Caesium.** Verbb., intermetall., m. Quecksilber; Einordnung i. d. Syst. d. nicht-ionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
- Caleit.** Dissoziationsdrucke; CO_2 -Drucke i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; Einfl. v. Zusätzen; Rk.-Mechanismus d. CaSiO_3 -Bldg. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.

- Calcium-2-chlorid.** Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
— Rk. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Calcium-2-meta-ferrit.** Bldg. b. Rk. zw. CaO u. Fe_2O_3 i. fest. Zust.; Einfl. v. Herst. u. Gitterausbldg. d. Fe_2O_3 a. d. Rk. J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, 240, 15.
- Calcium-2-fluorid.** Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
— Mischkristalle m. YF_3 bzw. ThF_4 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- Calcium-1-Kalium-1-ortho-phosphat.** Nichtexistenz versch. Modifikationen. (α - u. β -Rhenanit.) R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
- 8-Calcium-2-Kalium-6-ortho-phosphat.** Existenz? R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
- Calciumkarbonat.** Dissoziationsdrucke; CO_2 -Drucke i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; Einfl. v. Zusätzen; Rk.-Mechanismus d. CaSiO_3 -Bldg. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
— Grundmaterial f. Phosphore m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Calcium-1-Natrium-1-ortho-phosphat.** Röntgendiagr. R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
- 4-Calcium-6-Natrium-4-ortho-phosphat-1-carbonat (Rhenanit).** Nichtexistenz. R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
- Calciumoxyd.** Rk. m. Fe_2O_3 i. fest. Zust.; Einfl. v. Herst. u. Gitterausbldg. d. Fe_2O_3 a. d. Rk.-Fähigkeit. J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, 240, 15.
- Calcium-4-Phenanthrolin-2-per-chlorat-3-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- 11-Calcium-6-phosphat-2-carbonat.** Existenz? R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
- Calcium-meta-silikat.** Gleichgew. i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; katalyt. Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- Carbaminsäure.** Nichtbldg. i. Syst. Cyansäure-Wasser b. tiefen Tempp. M. Linhard, 239, 155.
- Carosche Säure** s. Sulfomonopersäure.
- Cassiopeium.** Atomgew.; Neubest. d. Analyse v. CpCl_3 . O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
- Cassiopeium-3-chlorid.** Reindarst. z. Atomgew.-Best. v. Cp; D., Analyse. O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
- Cer.** Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
- 2-Cer-2-Ammonium-4-sulfat (Ce^{III}).** Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
— Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
- 2-Cer-8-Ammonium-7-sulfat (Ce^{III}).** Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, R. Frings, 238, 209.
— Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
- 2-Cer-10-Ammonium-8-sulfat (Ce^{III}).** Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
— Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
- 2-Cer-2-Ammonium-4-sulfat-2-Hydrat (Ce^{III}).** Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
— Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.

- 2-Cer-2-Ammonium-4-sulfat-8-Hydrat** (Ce^{III}), Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, **238**, 209.
- Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- Cererden**, Trennung voneinander u. Reindarst. W. Prandtl, **238**, 321.
- 2-Cer-3-sulfat**, Doppelsalze m. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Lösl.-Gleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, **238**, 209.
- Doppelsalze m. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Lösl.-Gleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- 2-Cer-3-sulfat-4-Hydrat**. Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, **238**, 209.
- Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- 2-Cer-3-sulfat-8-Hydrat**. Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, **238**, 209.
- Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- 2-Cer-3-sulfat-9-Hydrat**. Existenz i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$? Lösl.-Gleichgew. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- 2-Cer-3-sulfat-12-Hydrat**. Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, **238**, 209.
- Lösl.-Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, **238**, 305.
- Chlor**. Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Cl}_2 + \text{MeBr}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{MeCl}_2$ ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Cd}, 2 \text{Na}, 2 \text{K}, 2 \text{Ag}$). H. Schütza, **239**, 245.
- Gleichgew., homog., d. Rk. $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}$. H. Schütza, **239**, 245.
- Per-Chlorsäure**. Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, **240**, 198.
- Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, **240**, 209.
- Komplexverb. m. *o*-Phenanthrolin; Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, **239**, 133.
- Reindarst.; Raman-Spektren; Konst.; Umlagerung b. Verdünnung; Bindungsenergie. A. Simon u. a., **239**, 329.
- Rk. m. Graphit-1-hydro-1-sulfat bzw. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
- Per-Chlorsäure-1-Hydrat**. Raman-Spektrum; Konst. A. Simon u. a., **239**, 329.
- Chromammine** (Cr^{III}). 5-Ammoniak-1-Chloro-Chrom-3-molybdat-5-Hydrat. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. E. Neusser, **239**, 240.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Chrom-2-meta-vanadat. E. Neusser, **239**, 240.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Chrom-1-ortho-wolframat. E. Neusser, **239**, 240.
- 5-Ammoniak-1-Rhodanato-Chrom-3-molybdat-1 (2-Ammonium-1-ortho-molybdat)-4-Hydrat. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{CNS})]\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-bromid-1-molybdat-3-Hydrat. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-bromid-1-wolframat-3-Hydrat. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-chlorid-1-molybdat. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-chlorid-1-wolframat. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-1-jodid-1-molybdat. E. Neusser, **239**, 240.
- 6-Ammoniak-Chrom-3-meta-vanadat-3-Hydrat. E. Neusser, **239**, 240.
- 2(6-Ammoniak-Chrom)-2-ortho-wolframat-1-2 wolframat-6-Hydrat. E. Neusser, **239**, 240.
- Chrom-3-oxyd**. Magnetismus. W. Tilk, W. Klemm, **240**, 355.
- Bldg. b. d. Oxyd. v. 2-Chrom-3-oxyd m. Gold-1-oxo-1-hydroxyd i. Lsg. R. Lydén, **240**, 157.

- 2-Chrom-3-oxyd.** Oxydation d. Gold-1-oxo-1-hydroxyd i. wässr. Lsg. R. Lydén, 240, 157.
- Chrom-1-phosphid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. MnP. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
- 2-Chrom-1-phosphid.** Nichtexistenz i. Syst. Cr-P. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
- 3-Chrom-1-phosphid.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. Fe₃P. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
- Chromselenide.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Magnetismus. H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
- Cyansäure.** Schmelzdiagr. m. Wasser; Schmelzpunkt; Stabilität d. Lsgg. M. Linhard, 239, 155.

D

- Dampfdichte v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid (N₄P₄Cl₂F₆).** O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- Dampfdruck v. Arsen üb. Rheniumarseniden.** F. Wiechmann, M. Heimburg, W. Biltz, 240, 129.
- v. As üb. Rheniumarseniden; Berichtigung. W. Biltz, 240, 368.
- d. Phosphor üb. Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.
- v. Phosphor üb. Osmiumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. P üb. Rheniumphosphiden; Berichtigung. W. Biltz, 240, 368.
- v. Phosphor üb. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. Phosphor üb. Zirkonphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.
- v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid (N₄P₄Cl₂F₆). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- v. Schwefel über Tantalsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Wasser üb. Silizium-2-oxyd-Hydraten. R. Spsychalski, 239, 317.
- v. Zirkon-4-jodid. J. D. Fast, 239, 145.
- Debyeogramm s. Röntgendiagramm.**
- Dehnung v. Gallium-Drähten.** E. Einecke, 238, 113.
- Depolymerisation, thermische, v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid (N₄P₄Cl₂F₆).** O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- Dicarbon s. Kohlenstoff, molekularer.**
- Dichte v. Antimon-1-Lithium-6-hydroxyd.** N. Schrewelius, 238, 241.
- v. 2-Antimon-4-oxyd (Sb^{III}, Sb^V). K. Dohlström, 239, 57.
- v. 10-Barium-2-Hydroxy-6-phosphat. R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
- v. Cassiopeium-3-chlorid. O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
- v. Chrom-1-phosphid u. 3-Chrom-1-phosphid. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
- v. δ-2-Eisen-3-oxyd, ferromagnet. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
- v. Gallium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. 3-Kupfer-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.
- v. Indium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- v. Kobalt-1-Zinn. O. Nial, 238, 287.
- v. Kobalt-2-Zinn. O. Nial, 238, 287.
- v. Kryolith-Al₂O₃-Mischkristallen. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- v. Mischkristallen v. CaF₂ m. YF₃ bzw. ThF₄. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Mischkristallen v. SrF₂ m. LaF₃. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. 3-Nickel-2-sulfid. A. Westgren, 239, 82.
- v. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid (N₄P₄Cl₂F₆). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- v. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimburg, W. Biltz, 240, 129.

- Dichte v. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 — v. Silber-1-meta-antimonat. N. Schrewelius, 238, 241.
 — v. Stibiotantalit (SbTaO_4). K. Dohlström, 239, 57.
 — v. Tantalsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
 — v. Thoriumphosphiden. K. Meisel, 240, 300.
 — v. 3-Thorium-4-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 — v. Thorium-sub-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 — v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
 — v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
 Diffusionskoeffizienten v. Gasen i. Flüssigkeiten. Apparatur. A. Ringbom, 238, 94.
 — v. Kohlen-2-oxyd i. Wasser. A. Ringbom, 238, 94.
 Dispersion, elektrothermische, v. Gallium z. Herst. v. Kolloiden. E. Einecke, 238, 113.
 Dispersion, mechanische, v. Gallium z. Herst. v. Kolloiden. E. Einecke, 238, 113.
 Dissoziation d. Aluminium-6-fluorid-Komplexes i. Schmelzfl. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 Dissoziation, thermische, v. Sauerstoff; Best. a. d. Ozonkonz. H. von Wartenberg, 238, 299.
 Dissoziationsdrucke v. Calciumcarbonat i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
 Duraluminium. Einfl. a. d. Zers., therm., v. Alkalinitraten. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
 Dysprosium. Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.

E

- Einkristalle a. Gallium. Herst. E. Einecke, 238, 113.
 Eisen. Best. s. Zähigkeit i. Schmelzfl. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
 — Einfl. a. d. Reduktion v. 4-Wolfram-11-oxyd d. H_2 bzw. C. W. Baukloh, F. Jaeger, 239, 365.
 — Einfl. a. d. Zers., therm., v. Alkalinitraten. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
 Eisen-1-Cäsium-2-sulfat-12-Hydrat. Ausgangsmaterial z. Herst., topochem., v. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
 Eisenhydroxyde (Fe^{III}). Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 — Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 α -Eisen-1-oxo-1-hydroxyd (Goethit). Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 — Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 γ -Eisen-1-oxo-1-hydroxyd (Fe^{III}). Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 — Hauptbestandteil i. Eisenrost; Bldg., Farbe, Röntgendiagr., Rk. m. Ag_2O . A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
 — Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 Eisenhydroxyd (Fe^{III}), amorphes. Alterung zu γ - bzw. α -2-Eisen-3-oxyd. A. Krause, St. Gawrych, 238, 406.
 Eisen-3-hydroxyd, kompakt-disperses. Herst., topochem.; Eigensch.; katalyt. Wirksamkeit. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
 2-Eisen-4-Natrium-2-Hydroxy-4-sulfat-6-Hydrat. Ausgangsmaterial z. Herst., topochem., v. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
 2-Eisen-3-oxyd. Rk. m. CaO i. fest. Zust.; Einfl. v. Herst. u. Gitterausbldg. a. d. Rk.-Fähigkeit. J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, 240, 15.
 α -2-Eisen-3-oxyd. Bldg. b. d. Alterung v. Eisenhydroxyd (Fe^{III}), amorphem. A. Krause, St. Gawrych, 238, 406.
 — Bldg. b. Erhitzen v. δ -2-Eisen-3-oxyd. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
 — Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 — Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.

- γ -2-Eisen-3-oxyd.** Bldg. neben δ -Fe₂O₃ b. d. Oxyd. v. Ferrosalzlsgg. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
 — Bldg. b. d. Alterung v. Eisenhydroxyd (Fe^{III}), amorphem Magnetismus. A. Krause, St. Gawrych, 238, 406.
- δ -2-Eisen-3-oxyd.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Magnetismus; Unterschied gegen α - u. γ -Fe₂O₃. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
- 3-Eisen-4-oxyd.** Einfl. a. d. Farbe v. Rost (γ -FeOOH). A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
- α -2-Eisen-3-oxyd-1-Hydrat (Goethit).** Einfl. a. d. Farbe v. Rost (γ -FeOOH). A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
 — Nichtrk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
- Eisenphosphate.** Magnetismus versch. Oxydationsstufen d. Fe. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- 2-Eisen-2-Pyridin-4-sulfat-4-Hydrat.** Ausgangsmaterial z. Herst., topochem., v. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
- Eisenrost.** Bldg., Farbe, Röntgendiagr., Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
- Eisen-2-selenid.** Röntgendiagr., Kristallgitter. St. Tengnér, 239, 126.
- Eisen-1-Silber-2-oxyd** s. Silberferrit.
- Eisen-silikate (Fe^{II}).** Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- Eisen-1-sulfat (Fe^{II}).** Oxydation zu δ -2-Eisen-3-oxyd i. alkal. Lsg. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
- 2-Eisen-3-sulfat.** Ausgangsmaterial z. Herst., topochem., v. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
- 2-Eisen-2-Hydro-4-sulfat-8-Hydrat.** Ausgangsmaterial z. Herst., topochem., v. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohlschütter, H. Siecke, 240, 232.
- Eisen-1-sulfid.** Verh. gegen H₂S/H₂-Mischungen. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Eisen-2-tellurid.** Röntgendiagr., Kristallgitter. St. Tengnér, 239, 126.
- Eisen-1-meta-titanat (Ilmenit).** Isomorphie m. Natrium-1-meta-antimonat, rhomboedr. N. Schrewelius, 238, 241.
- 7-Eisen-6-Wolfram.** Isomorphie m. 7-Kobalt-6-Wolfram. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- Eisen-1-Zinn.** Isomorphie m. Kobalt-1-Zinn. O. Nial, 238, 287.
- Eisessig** s. Essigsäure, wasserfreie.
- Elektrolyse** v. Natriumaluminatlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 — v. Natriumgallatlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 — v. Schwefelsäure, verd., i. Glimmlicht; Bldg. v. Per-Schwefelsäure, Caroscher Säure u. Wasserstoff-per-oxyd. A. Klemenc, 240, 167.
- Elektromotorische Kraft** s. Potential, galvanisches.
- Elektronen** d. Zentralatoms; Ordnungsprinzip f. nichtionogene Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
 — Verteilung in Kalisilikatgläsern u. Kieselglas. G. Hartleif, 238, 353.
- Emulsoide** s. Kolloide.
- Energie** d. Bindung i. ClO₄-Ion. A. Simon u. a., 239, 329.
- Entmischung** v. Antimon-Arsen-Mischkristallen b. d. Wärmebehandlung. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
 — v. Antimon-Arsen-Mischkristallen; Zweifel a. d. Existenz. P. E. Wretblad, 240, 139.
 — v. Antimon-Arsen-Mischkristallen; Gründe f. d. Existenz. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- Erden, seltene.** Best. u. Gehalt in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
 — Cassiopeium; Atomgew.; Neubest. d. Analyse v. CpCl₃. O. Hönigschmid, F. Wittner, 240, 284.
 — Europium, Atomgew.; Neubest. d. Analyse v. EuCl₂. W. Kapfenberger, 238, 273.
 — Europium-2-chlorid; Reindarst. z. Atomgew.-Best. d. Eu. W. Kapfenberger, 238, 273.
 — Europium-3-chlorid; Reindarst. W. Kapfenberger, 238, 273.
 — Praseodym; Wertigkeit i. YPrO₄ u. Pr₆O₁₁. W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.

- Erden, seltene.** Terbium, Wertigkeit i. Tb_4O_7 . W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
 — Terbiumoxyd, braunes. Reindarst. W. Prandtl, 238, 65.
 — Trennung voneinander u. Reindarst. W. Prandtl, 238, 321.
 — Yttrium-3-fluorid; Lösl. i. fest. CaF_2 . E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
Erstarrung v. Gallium. Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare u. kub.; Einfl. v. Rohrquerschnitt u. Unterkühlung. E. Einecke, 238, 113.
Erstarrungslinien i. Syst. Cyansäure-Wasser. M. Linhard, 239, 155.
 — v. Gallium-Goldleg. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
Essigsäure. Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 198.
 — Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 209.
Essigsäure, wasserfreie. Rk. m. Erdalkalichloriden u. a. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
Europium. Atomgew.; Neubest. d. Analyse v. Europium-2-chlorid. W. Kapfenberger, 238, 273.
Europium-2-chlorid. Reindarst. z. Atomgew.-Best. d. Eu. W. Kapfenberger, 238, 273.
Europium-3-chlorid. Reindarst. W. Kapfenberger, 238, 273.
Eutektikum i. Syst. Cyansäure-Wasser. M. Linhard, 239, 155.
Extinktionskoeffizient v. Kobaltamminen. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, 239, 27.

F

- Fällung, fraktionierte, d. Erden, seltenen, z. Trennung u. Reindarst.** W. Prandtl, 238, 321.
Farbe v. Eisenrost (γ - $FeOOH$); Einfl. v. Goethit u. Fe_3O_4 . A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
 — v. Gold-2-Gallium. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
 — v. Graphit-1-hydro-1-sulfat u. anderen Graphitsalzen. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
 — v. 6-Praseodym-11-oxyd ($Pr^{III,IV}$). W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
 — v. 4-Terbium-7-oxyd ($Tb^{III,IV}$). W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
Fayalit. Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
Feste Stoffe. Rk. zw. CaO u. Fe_2O_3 ; Einfl. v. Herst. u. Gitterausbldg. d. Fe_2O_3 . J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, 240, 15.
 — Rk. zw. MgO u. Al_2O_3 ; Zwischenzustände vor d. Spinellbldg. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
 — Rk. zw. MgO u. TiO_2 ; Rk.-Mechanismus d. Magnesiumtitanatbldg. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
Flintstein. Lösl. u. d. Druckbehandl. m. Wasser bzw. Sodalsg. J. A. Hedvall, O. Weiler, 239, 295.
Formaldehyd. Einw. auf Natrium-thio-sulfat-Lsg. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
Fourieranalyse. Anwendg. auf Kalisilikatgläser u. Kieselglas. G. Hartleif, 238, 353.

G

- Gadolinium.** Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
Gallium. Anodische Formierung, Sperrfähigkeit, Ventilwirkung. E. Einecke, 238, 113.
 — Einkristalldrähte, Herst. v. —. E. Einecke, 238, 113.
 — Elektrolyse v. Natriumgallatlösungen. E. Einecke, 238, 113.
 — f. Gleichrichter, elektrolyt. E. Einecke, 238, 113.
 — Härte, Walzbarkeit, Zugfestigkeit, Dehnung, Schweißbarkeit. E. Einecke, 238, 113.
 — Herst. v. Kolloiden d. mechan. u. elektrotherm. Dispersion. Analyse. E. Einecke, 238, 113.
 — Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare u. kub.; Einfl. d. Unterkühlung. E. Einecke, 238, 113.

- Gallium. Legg. m. Gold; Erstarrungsdiagr., Kleingefüge, Röntgendiagr. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- Leitvermögen i. Lösung. Zeitlicher Verlauf. E. Einecke, 238, 113.
 - Oxydation, elektrochem., i. sauren u. alkal. Lösungen. E. Einecke, 238, 113.
 - Polarisation, anodische. E. Einecke, 238, 113.
- Gallium-1-oxo-1-hydroxyd, rhombisches. Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, Isomorphie m. Diaspor. J. Böhm, G. Kahan, 238, 350.
- Gallium-1-nitrid. Darst., D., Röntgendiagramm, Kristallgitter. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- 2-Gallium-3-oxyd. Reduktion, elektrochem. E. Einecke, 238, 113.
- Glas. Magnetismus v. Eisen-Boraxgläsern. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- Gleichgewicht, heterogenes, d. Absorption v. Kohlen-1-oxyd d. bas. Kupferchromatlsagg., ammoniakal. K. Leschewski, K. Kothe, 240, 322.
- v. Arsendampf m. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimburg, W. Biltz, 240, 129.
 - d. Erstarrung u. Umwandlung v. Gallium-Goldlegg. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
 - zw. Kieselsäure, nieder- u. höhermol., i. Natriumsilikatlsagg.; Einfl. v. H-Ionenkonz., Alter u. Art d. Säure. A. R. Tourky, 240, 198.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., 239, 39.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., 239, 225.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--LiCl--H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{CoBr}_2\text{--NH}_4\text{Br--H}_2\text{O}$. A. Benrath, B. Schiffers, 240, 67.
 - d. Lösl. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
 - zw. Methan u. Mn sowie seinen Karbiden. R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
 - v. Phosphordampf m. Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.
 - v. Phosphordampf m. Osmiumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - v. Phosphordampf m. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - v. Phosphordampf m. Zirkoniumphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.
 - d. Rkk. $\text{Al} + 3\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$ u. $\text{Al} + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$ i. Schmelzfluß; Existenz v. NaAlCl_4 u. Na_3AlF_6 . W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 - d. Rk. $\text{Cl}_2 + \text{MeBr}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{MeCl}_2$ (Me = Pb, Cd, 2Na, 2K, 2Ag). H. Schütza, 239, 245.
 - d. Rk. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuS} + \text{H}_2$. R. Schenck u. a., 240, 173.
 - v. Schwefeldampf m. Tantalsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
 - i. d. Systemen Ag-Sb-S u. Ag-Bi-S; isotherm. Abbau v. $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{Ag}_2\text{S--Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
 - i. Syst. Antimon-Arsen; Nachweis einer interm. Kristallart d. Röntgenanalyse. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
 - i. Syst. Bi-Sb-S; isotherm. Abbau v. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
 - i. Syst. $\text{CaO--SiO}_2\text{--CO}_2$; CO_2 -Drucke; Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
 - i. d. Systemen Cu-Sb-S u. Cu-Bi-S; isotherm. Abbau v. $\text{Cu}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{Cu}_2\text{S--Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
 - i. Syst. Kobalt-Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
 - i. Syst. Kobalt-Zinn; Röntgenanalyse. O. Nial, 238, 287.
 - i. d. Systemen Pb-Sb-S u. Pb-Bi-S; isotherm. Abbau v. $\text{PbS--Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{PbS--Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.

- Gleichgewicht, homogenes**, d. Rk. $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
 — d. Dissoziation, therm., v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, 238, 299.
Gleichgewichtskonstante d. Rkk. zw. Aluminium, Natrium u. ihren Fluoriden u. Chloriden. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 — d. Rk. $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
 — d. Rk. $\text{Cl}_2 + \text{MeBr}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{MeCl}_2$ (Me = Pb, Cd, 2 Na, 2 K, 2 Ag). H. Schütza, 239, 245.
Gleichrichter, elektrolytischer, m. Aluminium- bzw. Zink-Elektroden. E. Einecke, 238, 113.
 — m. Gallium- bzw. Indium-Elektroden. E. Einecke, 238, 113.
Gleitlinien a. Gallium-Einkristalldrähten n. d. Dehnung. E. Einecke, 238, 113.
Glimmlichtelektrolyse v. Schwefelsäure, verd.; Bldg. v. *Per*-Schwefelsäure, Caroscher Säure u. Wasserstoff-*per*-oxyd. A. Klemenc, 240, 167.
Gold. Lsgg. m. Gallium; Erstarrungsdiagr., Kleingefüge, Röntgendiagr. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
Gold-1-Gallium. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
Gold-2-Gallium. Farbe, Kristallgitter. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
Gold-1-oxo-1-hydroxyd. Einw., oxydierende, auf 2-Chrom-3-oxyd i. wässr. Lsg. R. Lydén, 240, 157.
meta-Goldsäure s. Gold-1-oxo-1-hydroxyd.
Graphit. Rk. m. 4-Wolfram-11-oxyd, auch i. Ggw. v. Eisen. W. Baukloh, F. Jaeger, 239, 365.
 — Verbb. m. H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3AsO_4 . W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
Graphitsalze m. H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3AsO_4 . W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
Graphit-1-hydro-1-sulfat. Darst., Eigenschaften, Röntgendiagramm, Kristallgitter, Analyse, Oxydationswrkg., Potential. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.

H

- Härte** v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.
Hydrolyse v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
Hydroxyde d. Eisens (Fe^{III}). Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
 — d. Eisens (Fe^{III}). Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
Hygrokospizität v. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Gemischen nach versch. Vorerhitzung. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.

I

- Indium**. Anodische Formierung, Sperrfähigkeit, Ventilwirkung. E. Einecke, 238, 113.
 — f. Gleichrichter, elektrolyt. E. Einecke, 238, 113.
 — Härte, Walzbarkeit, Schweißbarkeit. E. Einecke, 238, 113.
Indium-1-nitrid. Darst., D., Röntgendiagramm, Kristallgitter. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
2-Indium-3-oxyd. Reduktion, elektrochem. E. Einecke, 238, 113.
Intermetallische Verbindungen s. Verbindungen, intermetallische.
Inversionsgeschwindigkeit v. Rohrzucker. Beschleunigung durch Wolfram-3-oxyd-Suspensionen i. ammoniakal. Lösungen. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
Isomorphie v. Aluminiumfluoriden, kompl., MeAlF_4 (Me = K, Rb, NH_4 , Tl). C. Brosset, 239, 301.
 — v. Antimon-1-Ammonium-6-fluorid m. KSbF_6 u. TlSbF_6 ; Bezieh. zu NaSbF_6 . N. Schrewelius, 238, 241.
 — v. Antimon-1-Natrium-6-hydroxyd m. Antimon-1-Silber-6-hydroxyd. N. Schrewelius, 238, 241.
 — v. 2-Antimon-4-oxyd u. Stibiotantalit (SbTaO_4). K. Dohlström, 239, 57.

- Isomorphie v. Chrom-1-phosphid m. MnP. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
 — v. 3-Chrom-1-phosphid m. Fe_3P . H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
 — v. Gallium-1-oxo-1-hydroxyd m. Diaspor. J. Böhm, G. Kahan, 238, 350.
 — v. Gallium-1-nitrid m. Wurtzit. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. Indium-1-nitrid m. Wurtzit. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. 7-Kobalt-6-Wolfram. 7-Eisen-6-Wolfram. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
 — v. Kobalt-1-Zinn m. FeSn . O. Nial, 238, 287.
 — v. 3-Kupfer-1-nitrid m. Rhenium-3-oxyd. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. Natrium-1-meta-antimonat, rhomboedr., m. Eisen-1-meta-titanat. N. Schrewelius, 238, 241.
 — v. Natrium-1-meta-antimonat m. Silber-1-meta-antimonat. N. Schrewelius, 238, 241.
 — v. 3-Zink-2-nitrid m. 2-Mangan-3-oxyd. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.

J

- Jodsäure. Konst., Polymerisation; D., Zähigkeit, Oberfl.-Spannung, Parachor, Brechungszahl, Leitfähigk., elektr., Ramanspektrum i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.

K

- Kalium. Verbb., intermetall., m. Quecksilber; Einordnung i. d. Syst. d. nichtionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
 Kaliumbromid. Gleichgew., heterog., d. Rk. $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
 Kaliumchlorid. Gleichgew., heterog., d. Rk. $2\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{KBr} + \text{Cl}_2$. H. Schütza, 239, 245.
 2-Kalium-1-chromat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
 2-Kalium-2-chromat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
 2-Kalium-1-molybdat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
 Kaliumnitrat. Zers. b. $460\text{--}600^\circ$, auch i. Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
 Kaliumnitrit. Bldg. b. d. Zers. v. Kaliumnitrat b. $460\text{--}600^\circ$, auch i. Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
 Kalium-2-Phenanthrolin-per-chlorat-3-Hydrat. Nichtexistenz. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
 2-Kalium-1-sulfat. Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
 2-Kalium-1-wolfram. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
 2-Kalium-2-uranat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
 Kalisilikatgläser. Röntgendiagr., Fourieranalyse, Elektronenverteilung, Struktur, Theorie. G. Hartleif, 238, 353.
 Kalkspat. Opt. Verhalten. J. Hoffmann, 238, 385.
 Katalysatoren f. Gasrkk.; Einfl. einer Bestrahlung a. d. Aktivität. G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
 — Nickelblech, platinirtes, z. Darst. v. Sauerstoff d. Zers. v. H_2O_2 . H. von Wartenberg, 238, 297.
 Katalyse v. Gasrkk. d. bestrahlte Phosphore u. a. G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
 — d. Rohrzuckerinversion d. Wolfram-3-oxyd-Suspensionen i. Ggw. v. Ammoniak. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
 — d. Umsetzung zw. CaCO_3 u. SiO_2 d. Zusätze. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
 — d. Verbrennung v. CO durch $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ -Gemische. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
 — d. Wasserstoffsuperoxydzers. d. versch. EisenIII-hydroxyde u. -oxyde. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.

- Katalyse d. Wasserstoff-*per*-oxyd-Zers. d. platinierteres Nickelblech z. Darst. v. Sauerstoff.** H. von Wartenberg, **238**, 297.
- d. Zerfalls v. N_2O durch $MgO-Al_2O_3$ -Gemische. W. Jander, H. Pfister, **239**, 95.
- d. Zers. v. H_2O_2 durch topochem. hergest. Eisen-3-hydroxyd. H. W. Kohl-schütter, H. Siecke, **240**, 232.
- Kieselglas.** Röntgendiagr., Fourieranalyse, Elektronenverteilung, Struktur, Theorie. G. Hartleif, **238**, 353.
- Kieseloxhydhydrate s. Silizium-2-oxyd-Hydrate.**
- Kieselsäure.** Rk.-Mechanismus b. d. Aggregation aus Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, **240**, 198.
- Struktur n. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, **240**, 209.
- s. auch Silicium-2-oxyd.
- Kieselsäure, niedermolekulare.** Stabilisierung i. alkal. Lsg.; Einfl. v. Säuren. A. R. Tourky, **240**, 198.
- Struktur d. a. Natriumsilikatlgg. ausgefällten Prodd. A. R. Tourky, **240**, 209.
- Kieselsäure-Molybdänsäure s. Molybdänsäure-Kieselsäure.**
- Kleingefüge v. Gallium-Goldleg.** Fr. Weibke, E. Hesse, **240**, 289.
- Kobalt.** Einfl. a. d. Rk. zw. Kobalt-2-bromid bzw. -chlorid u. Stickstoff-1-oxyd. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.
- Legg. m. Tellur; Röntgenunters. St. Tengnér, **239**, 126.
- Legg. m. Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, **238**, 268.
- Legg. m. Zinn; Röntgenanalyse; Vergl. m. Fe-Sn- u. Ni-Sn-Legg. O. Nial, **238**, 287.
- Rk. m. Kohlen-1-oxyd u. Wasserstoff unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
- Kobaltamine (Co^{III}).** 4-Ammin-2-Aquo-Kobalt-Ion. Extinktionskoeff., Lichtabsorption i. versch. Lösungsmitteln; Konst. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, **239**, 27.
- 4-Ammin-1-Karbonato-Kobalt-Ion. Extinktionskoeff., Lichtabsorption i. versch. Lösungsmitteln; Konst. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, **239**, 27.
- 5-Ammin-1-Aquo-Kobalt-Ion. Extinktionskoeff., Lichtabsorption i. versch. Lösungsmitteln; Konst. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, **239**, 27.
- 5-Ammin-1-Chloro-Kobalt-Ion. Extinktionskoeff., Lichtabsorption i. versch. Lösungsmitteln; Konst. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, **239**, 27.
- 6-Ammin-Kobalt-Ion. Extinktionskoeff., Lichtabsorption i. versch. Lösungsmitteln; Konst. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédý, **239**, 27.
- Kobalt-2-Ammonium-4-bromid-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoBr_2-NH_4Br-H_2O$. A. Benrath, B. Schiffers, **240**, 67.
- Kobalt-2-Ammonium-2-sulfat.** Bldg. b. Abbau, isothermen, v. $(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6 H_2O$. H. Hölemann, **239**, 257.
- Kobalt-2-Ammonium-2-sulfat-6-Hydrat.** Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, **239**, 257.
- Kobalt-2-bromid.** Rk. m. Stickstoff-1-oxyd; Einfl. v. Co u. Zn. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.
- Kobalt-2-bromid-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoBr_2-NH_4Br-H_2O$. A. Benrath, B. Schiffers, **240**, 67.
- Kobalt-2-bromid-4-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoBr_2-NH_4Br-H_2O$. A. Benrath, B. Schiffers, **240**, 67.
- Kobalt-2-bromid-6-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoBr_2-NH_4Br-H_2O$. A. Benrath, B. Schiffers, **240**, 67.
- 2-[Kobalt-4-carbonyl].** Drucksynthese a. Kobaltverbb. u. CO i. Ggw. v. Cu(Ag). W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
- Kobalt-4-carbonyl-1-hydrid.** Drucksynthese a. Kobaltverbb. u. Co i. Ggw. v. Cu u. H_2O . W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
- Drucksynthese a. d. Komponenten. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
- Kobalt-4-carbonyl-1-Quecksilber-1-chlorid-0,5-Hydrat.** Bldg. b. d. Rk. v. Kobalt-carbonylhydrid m. $HgCl_2$. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.

- Kobalt-2-chlorid.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
 — Rk. m. Stickstoff-1-oxyd; Einfl. v. Co u. Zn. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Kobalt-2-chlorid-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
 — Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
- Kobalt-2-chlorid-4-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
 — Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
- Kobalt-2-chlorid-6-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
 — Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
- Kobalt-2-jodid.** Rk. m. Kohlen-1-oxyd i. Ggw. v. Kupfer bzw. Silber (u. Wasser) unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
 — Rk. m. Stickstoff-1-oxyd. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl.** Darst. a. Kobalt-2-jodid u. Stickstoff-1-oxyd; Analyse, Konst., Rk. m. Pyridin, Äthylendiamin, o-Phenanthrolin. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl-1-o-Phenanthrolin-1-Äthylalkohol.** W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl-6-Pyridin.** W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- 2-Kobalt-2-jodid-3-nitrosyl-5-Äthylendiamin.** W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Kobalt-1-Lithium-3-chlorid-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
- Kobalt-2-Lithium-4-chlorid-4-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
- Kobalt-4-Lithium-6-chlorid-10-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
- Kobalt-1-Quecksilber-4-rhodanid (Hg^{II}).** Ausdehnungskoeff. (\parallel u. \perp zur c-Achse) n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Kobalt-2-selenid.** Röntgendiagr., Kristallgitter. St. Tengnér, 239, 126.
- Kobaltsulfide.** Röntgenunters. d. Syst. Co-S. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- Kobalt-1-sulfid.** Kristallgitter, Existenzgebiet, Umwandlung. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
 — Rk. m. Kohlen-1-oxyd i. Ggw. v. Kupfer (u. Wasser) unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
- Kobalt-2-sulfid.** Kristallgitterabmessungen. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- 3-Kobalt-4-sulfid.** Röntgendiagr., Kristallgitter, Existenz i. Syst. Co-S. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- 9-Kobalt-8-sulfid.** Kristallgitterabmessungen. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- Kobalt-1-tellurid.** Röntgendiagr., Kristallgitter; Mischkrist. i. Syst. CoTe-CoTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- Kobalt-2-tellurid.** Röntgendiagr., Kristallgitter; Mischkrist. i. Syst. CoTe-CoTe_2 ; Umwandlung. St. Tengnér, 239, 126.
- 3-Kobalt-1-Wolfram.** Existenz i. Syst. Co-W; Röntgendiagr.; Kristallgitter; Bezieh. zu Mg_3Cd , MgCd_3 u. Ni_3Sn . A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- 7-Kobalt-6-Wolfram.** Existenz i. Syst. Co-W; Röntgendiagr.; Kristallgitter; Isomorphie m. Fe_7W_6 . A. Magneli, W. Westgren, 238, 268.
- Kobalt-1-Zinn.** Existenz i. Syst. Co-Sn; Röntgendiagr.; Kristallgitter, D., Isomorphie m. FeSn . O. Nial, 238, 287.
- Kobalt-2-Zinn.** Existenz i. Syst. Co-Sn; Röntgendiagr.; Kristallgitter, D., Vergl. m. FeSn_2 . O. Nial, 238, 287.

- Kohlen-1-oxyd.** Absorption d. bas. Kupferchromatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, K. Kothe, 240, 322.
- Katalyse s. Verbrennung durch $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Gemische. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- Oxydation z. CO_2 d. O_2 i. ammoniakal. Cu^{I} -salzlsgg. K. Leschewski, H. Möller, B. Steinmann, 239, 180.
- Rk. m. Kobalt u. Wasserstoff unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
- Rk. m. Kobalt-1-sulfid u. Kobalt-2-jodid unter Druck i. Ggw. v. $\text{Cu}(\text{Ag})$ (u. Wasser). W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
- Kohlen-2-oxyd.** Diffusionskoeff. i. Wasser. A. Ringbom, 238, 94.
- Gleichgeww., heterog., i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; Einfl., katalyt., v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- 3-Kohlen-2-oxyd.** Zers., therm., unter Bldg. v. Dicarbon (C_2); Rk. m. H_2 bzw. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- 3-Kohlen-4-oxyd.** Bldg. b. d. Rk. zw. 3-Kohlenstoff-2-oxyd u. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- 3-Kohlen-6-oxyd.** Bldg. b. d. Rk. zw. 3-Kohlenstoff-2-oxyd u. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- Kohlenstoff** s. auch unter Graphit.
- Kohlenstoff, molekularer (C_2).** Darst. d. Zers., therm., v. C_3O_2 ; Rk. m. H_2 bzw. O_2 ; Polymerisation. A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- Kohlenstoff, roter.** Bldg. durch Polymerisation von Dicarbon (C_2) am Licht. A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- Kohlenwasserstoffe.** Bldg. b. d. Rk. v. 3-Kohlenstoff-2-oxyd m. H_2 . A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- Kolloide v. Gallium.** Herst. d. mechan. u. elektrotherm. Dispersion. Analyse. E. Einecke, 238, 113.
- Kolloide Lösungen v. Gallium.** Herst., Analyse, Eigensch. E. Einecke, 238, 113.
- Komplexverbindungen v. o-Phenanthrolin m. Per-Chloraten u. Nitraten.** P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- v. o-Phenanthrolin m. Salzen der Alkali- u. Erdalkalimetalle u. and. Salzen. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Konstitution d. Antimon-Arsen-Legg.**; Nachweis einer interm. Kristallart d. Röntgenanalyse. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Per-Chlorsäure. A. Simon u. a., 239, 329.
- v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- v. Kobaltamminen (CO^{III}) aus Extinktionsmessungen. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, 239, 27.
- v. Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- v. Komplexverb. v. o-Phenanthrolin m. Salzen d. Alkali- u. Erdalkalimetalle. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- v. Kryolith- Al_2O_3 -Mischkristallen; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- v. Mischkristallen v. Kalium-2-fluorid m. Yttrium-3-fluorid bzw. Thorium-4-fluorid; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Mischkristallen v. Strontium-2-fluorid m. LaF_3 . E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Quecksilberamminen (Hg^{I}). Th. F. Egidius, 240, 97.
- v. Schwefel-2-oxyd-1-Hydrat. K. Wickert, 239, 89.
- v. Per-Schwefelsäure. A. Klemenc, 240, 167.
- v. Sulfomonopersäure (Caroscher Säure). A. Klemenc, 240, 167.
- Koordinationszahl i. Komplexverb. v. o-Phenanthrolin m. Salzen d. Alkali- u. Erdalkalimetalle.** P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Korrosion.** Mechanismus der — wasserzersetzender Metalle. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- v. Thallium d. Säurelösungen. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.

- Kristallart, intermediäre, i. Syst. Antimon-Arsen; Nachweis d. Röntgenanalyse.** W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- i. Syst. Antimon-Arsen; Zweifel an ihrer Existenz. P. E. Wretblad, 240, 139.
- i. Syst. Antimon-Arsen; Gründe f. ihre Existenz. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- Kristallgitter v. Allemontit; Bezieh. z. synthet. As-Sb-Legg.** W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Aluminium-1-Alkali-4-fluoriden (Alkali = K, Rb, NH_4). C. Brosset, 239, 301.
- v. Aluminium-1-Thallium-4-fluorid. Ähnlichkeit m. Tl_2AlF_5 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- v. Aluminium-2-Thallium-5-fluorid. Ähnlichkeit m. TlAlF_4 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- v. Antimon; Präzisionsbest. d. Kantenlänge. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Antimon-Arsen-Legg.; Nachweis einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Antimon-Arsen-Legg.; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
- v. Antimon-Arsen-Legg.; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- v. Antimon-1-Lithium-6-hydroxyd. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Antimon-1-Natrium-2-hydroxy-4-fluorid. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Antimon-1-Natrium-6-fluorid. Bezieh. z. $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ - u. NaCl -Struktur. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. 2-Antimon-4-oxyd (Sb^{III} , Sb^{V}). K. Dohlström, 239, 57.
- v. Arsen; Präzisionsbest. d. Kantenlänge. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. 10-Barium-2-Hydroxy-6-phosphat. R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
- v. Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$); Ähnlichkeit m. TlAlF_4 u. Tl_2AlF_5 . C. Brosset, 238, 201.
- v. Chrom-1-phosphid u. 3-Chrom-1-phosphid. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
- v. Chromseleniden. H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
- v. δ -2-Eisen-3-oxyd, ferromagnet. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
- v. Eisen-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
- v. Eisen-2-tellurid. St. Tengnér, 239, 126.
- v. Gallium-1-oxo-1-hydroxyd, rhomb. J. Böhm, G. Kahan, 238, 350.
- v. Gallium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. Gold-2-Gallium. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- v. Graphit-1-hydro-1-sulfat u. anderen Graphitsalzen. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
- v. Indium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. Kobalt-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
- v. Kobalt-1-sulfid. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- v. 3-Kobalt-4-sulfid. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- v. Kobalt-1-tellurid; Mischkrist. CoTe-CoTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- v. Kobalt-2-tellurid; Mischkrist. CoTe-CoTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- v. 3-Kobalt-1-Wolfram; Bezieh. zu Mg_3Cd , MgCd_3 u. Ni_3Sn . A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. 7-Kobalt-6-Wolfram; Isomorphie m. Fe_7W_6 . A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. Kobalt-1-Zinn u. and. interm. Kristallarten i. Syst. Co-Sn. O. Nial, 238, 287.
- v. Kobalt-2-Zinn u. and. interm. Kristallarten i. Syst. Co-Sn. O. Nial, 238, 287.
- v. Kryolith- Al_2O_3 -Mischkristallen. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- v. 3-Kupfer-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- v. 3-Kupfer-1-phosphid. H. Haraldsen, 240, 337.

- Kristallgitter d. Mischkristalle v. Calcium-2-fluorid m. YF_3 bzw. ThF_4 .** E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- d. Mischkristalle v. Strontium-2-fluorid m. LaF_3 . E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Natrium-1-meta-antimonat, kub. u. rhomboedr. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Nickel-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
- v. 3-Nickel-2-sulfid. A. Westgren, 239, 82.
- v. Nickel-1-tellurid; Mischkrist. NiTe-NiTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- v. Nickel-2-tellurid; Mischkrist. NiTe-NiTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- v. Silber-1-meta-antimonat. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Stibiotantalit (SbTaO_4). K. Dohlström, 239, 57.
- v. Tantal-2-sulfid. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Thoriumphosphiden. K. Meisel, 240, 300.
- v. 3-Thorium-4-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Kristallgitterabmessungen v. Gold-Gallium-Mischkristallen.** Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- v. Kobalt-2-sulfid. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- v. 9-Kobalt-8-sulfid. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
- Kristallisation, fraktionierte, d. Erden, seltenen, z. Trennung u. Reindarst.** W. Prandtl, 238, 321.
- Kristallisationsgeschwindigkeit, kubische, v. Gallium. Einfl. d. Rohrquerschnitts.** E. Einecke, 238, 113.
- Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, v. Blei i. d. Nähe d. Schmpkt.** E. Einecke, 238, 113.
- v. Gallium. Einfl. v. Rohrquerschnitt u. Unterkühlung. E. Einecke, 238, 113.
- v. organ. Stoffen. E. Einecke, 238, 113.
- v. Phosphor, weiß.; Vergleich m. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
- v. Schwefel (β), Vergleich m. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
- v. Zink i. d. Nähe d. Schmpkt. E. Einecke, 238, 113.
- v. Zinn i. d. Nähe d. Schmpkt. E. Einecke, 238, 113.
- Kristallstruktur v. Antimon-1-Natrium-6-hydroxyd. Bezieh. zur NaCl-Struktur.** N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Antimon-1-Silber-6-hydroxyd. Bezieh. zur NaCl-Struktur. N. Schrewelius, 238, 241.
- s. auch Kristallgitter u. Struktur.
- Kryolith. Einfl. a. d. Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Al} + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$;** Dissoziation v. $[\text{AlF}_6]'''$ i. Schmelzfluß. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Mischkristalle m. Al_2O_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- Küvette z. Aufnahme v. Ramanspektren höher schm. Stoffe.** A. Simon u. a. 239, 329.
- Kupfer. Best. s. Zähigkeit i. Schmelzfl.** E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
- Einfl. a. d. Rk. zw. Kobaltverb. u. CO unter Druck, auch i. Ggw. v. H_2 . W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
- Gleichgew., heterog., i. d. Syst. Cu-Sb-S u. Cu-Bi-S. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Legierungen m. Phosphor; Darst., Analyse, Abbau, Dampfdruck, Gleichgewicht, heterog., Magnetismus, D., Bldgs.-Wärme, Röntgendiagramme, Kristallgitter. H. Haraldsen, 240, 337.
- Kupfer-thio-antimonide. Abbau, isotherm., m. H_2 ; heterog. Gleichgew.** R. Schenck u. a., 240, 173.
- Kupfer-2-hydroxyd. Einfl. a. d. Oxydation v. Kohlen-1-oxyd i. ammoniakal. Lsg.** K. Leschewski, H. Möller, B. Steinmann, 239, 180.
- 3-Kupfer-1-nitrid. Darst., D., Röntgendiagramm, Kristallgitter.** R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- 2-Kupfer-1-oxyd. Einfl. a. d. Oxydation v. Kohlen-1-oxyd i. ammoniakal. Lsg.** K. Leschewski, H. Möller, B. Steinmann, 239, 180.
- Kupfer-2-phosphid. Abbau isotherm.; Röntgendiagramm, D., Magnetism., Bldgs.-Wärme.** H. Haraldsen, 240, 337.

- Kupfer-3-phosphid.** Abbau, isotherm.; Röntgendiagramm. H. Haraldsen, 240, 337.
- 3-Kupfer-1-phosphid.** Abbau, isotherm.; Röntgendiagramm, Kristallgitter, D., Magnetism., Bldgs.-Wärme. H. Haraldsen, 240, 337.
- Kupfer-1-sulfid.** Abbau, isotherm., d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- 2-Kupfer-1-sulfid.** Einfl. a. d. Abbau, isotherm., v. 2-Antimon-3-sulfid u. 2-Wismut-3-sulfid d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Verh. gegen H_2S/H_2 -Mischungen. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Kupfer-thio-wismutide.** Abbau, isotherm., m. H_2 ; heterog. Gleichgew. R. Schenck u. a., 240, 173.

L

- Langbeinit.** Bldg. b. Abbau, isothermen, v. Schöniten. H. Hölemann, 239, 257.
- Lanthan.** Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
- Lanthan-3-fluorid.** Lösl. i. fest. SrF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- Lautal.** Einfl. a. d. Zers., therm., v. Alkalinitraten. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
- Legierungen, binäre, v. Antimon u. Arsen;** Röntgenanalyse; Nachweis einer interm. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Antimon u. Arsen; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
- v. Antimon u. Arsen; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- v. Chrom m. Selen; Kristallgitter, Magnetismus. H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
- v. Eisen u. Kohlenstoff; Zähigkeit i. Schmelzfl. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
- v. Gallium m. Gold; Zustandsdiagr., Kleingefüge, Röntgendiagr. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- v. Kobalt m. Tellur; Röntgenunters.; Mischkrist. $CoTe-CoTe_2$. St. Tengnér, 239, 126.
- v. Kobalt u. Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli u. A. Westgren, 238, 268.
- v. Kobalt u. Zinn; Röntgenanalyse; Vergl. m. $Fe-Sn$ - u. $Ni-Sn$ -Lsgg. O. Nial, 238, 287.
- v. Kupfer u. Phosphor; Darst., Analyse, Abbau, Dampfdruck, Gleichgew. heterog., Magnetismus, D., Bldgs.-Wärme, Röntgendiagramme, Kristallgitter. H. Haraldsen, 240, 337.
- v. Nickel m. Tellur; Röntgenunters.; Mischkrist. $NiTe-NiTe_2$. St. Tengnér, 239, 126.
- Leitvermögen, elektrisches, v. Galliumlösungen.** Zeitlicher Verlauf. E. Einecke, 238, 113.
- v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- v. Schwefel-2-oxyd, rein u. i. Ggw. v. Wasser. K. Wickert, 239, 89.
- Licht.** Einfl. a. d. Polymerisation v. Dicarbon (C_2). A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- Lichtabsorption.** Einfl. a. d. Aktivität v. Katalysatoren bei Gasrkk. G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
- v. Kobaltaminen. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, 239, 27.
- Lithium.** Verbb., intermetall., m. Quecksilber; Einordnung i. d. Syst. d. nicht-ionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
- Lithium-1-meta-antimonat.** Darst., Röntgendiagr. N. Schrewelius, 238, 241.
- Lithiumchlorid.** Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoCl_2-LiCl-H_2O$. H. Benrath, 240, 87.
- Lithiumchlorid-1-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $CoCl_2-LiCl-H_2O$. H. Benrath, 240, 87.

- Lithiumchlorid-2-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--LiCl--H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
- Lithiumfluorid.** Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Mischkrist. (?) m. MgF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- Lithium-Phenanthrolin-per-chlorat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Löslichkeit v. 2-Aluminium-3-oxyd i. fest. Kryolith;** Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- v. Antimon u. Arsen, gegenseitige. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Arsen i. Wismut. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Beryllium- u. Ammoniumsulfat-Hydraten. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
- v. Beryllium- u. Kaliumsulfat-Hydraten. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
- v. Beryllium- u. Natriumsulfat-Hydraten. W. Schröder u. a., 239, 39.
- v. Beryllium- u. Natriumsulfat-Hydraten. W. Schröder u. a., 239, 225.
- v. Gallium i. fest. Gold. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- v. Kobalt in Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. Kobaltbromidhydraten (Co^{II}) u. Ammoniumbromid. A. Benrath, B. Schiffers, 240, 67.
- v. Kobaltchlorid (Co^{II}) u. Lithiumchlorid-Hydraten. H. Benrath, 240, 87.
- v. Kobaltchloridhydraten (Co^{II}) u. Natriumchlorid. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
- v. LaF_3 i. fest. SrF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. MgF_2 i. fest. LiF ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Quarz n. d. Druckbehandlung m. Wasser bzw. Sodalsg. J. A. Hedvall, O. Weiler, 239, 295.
- v. Schwefel i. fest. Tantal-2-sulfid. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Schwefel i. fest. Tantal-3-sulfid. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Silizium-2-oxyd-Hydraten i. Wasser. R. Szychalski, 239, 317.
- v. ThF_4 i. fest. CaF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Wismut i. Arsen. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Wolfram in Kobalt; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. YF_3 i. fest. CaF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Zinn in Kobalt; Röntgenanalyse. O. Nial, 238, 287.
- Löslichkeitsgleichgewicht i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.** W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
- i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
- i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., 239, 39.
- i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., 239, 225.
- i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
- i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
- i. Syst. $\text{CoBr}_2\text{--NH}_4\text{Br--H}_2\text{O}$. A. Benrath, B. Schiffers, 240, 67.
- i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--LiCl--H}_2\text{O}$. H. Benrath, 240, 87.
- i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.

M

- Magnesiumaluminat.** Zwischenzustände b. s. Bldg.; Röntgenogramme, katalyt. Wrkg., Adsorptionsverm.; Mechanism. d. Spinellbldg. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- Magnesium-2-chlorid.** Rk. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Magnesium-2-fluorid.** Lösl. (?) i. fest. LiF ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.

- Magnesiumoxyd.** Rk. m. Al_2O_3 i. fest. Zustand; Bldg. v. Zwischenzuständen u. deren Eigg.; Rk.-Mechanismus. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- Rk. m. TiO_2 i. fest. Zust.; Bldg. v. Magnesiumtitanaten; Röntgendiagr., Rk.-Mechanismus. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
- 2-Magnesium-1-ortho-titanat.** Bldg. b. d. Rk. zw. MgO u. TiO_2 i. fest. Zust.; Röntgendiagr., Rk.-Mechanismus. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
- Magnesium-1-meta-titanat.** Bldg. b. d. Rk. zw. MgO u. TiO_2 i. fest. Zust.; Röntgendiagr., Rk.-Mechanismus. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
- Magnesium-2-titanat $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$.** Bldg. b. d. Rk. zw. MgO u. TiO_2 i. fest. Zust.; Röntgendiagr., Rk.-Mechanismus. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
- Magnetismus v. Chromseleniden.** H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
- v. Eisen-Boraxgläsern. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- v. γ -2-Eisen-3-oxyd. A. Krause, St. Gawrych, 238, 406.
- v. δ -2-Eisen-3-oxyd. O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
- v. Eisenphosphaten m. versch. Oxydationsstufen d. Fe. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- v. Eisen-silikaten (Fe^{II}) u. Eisenoxyd-Kieselsäuregemischen. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- i. d. Syst. $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ u. $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- v. Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.
- v. Sauerstoffverbb. d. Cr, Mo, W, U. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Mangan.** Zementierung d. CH_4 ; Gleichgew., heterog., zw. CH_4 u. Mn (Mn-Karbiden). K. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- Per-manganat.** Nachweis. J. Hoffmann, 238, 385.
- 3-Mangan-1-karbid.** Bldg. a. Mn u. CH_4 ; Mischkristalle m. C bzw. Mn u. and. Mn-Karbide. R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- 4-Mangan-1-karbid.** Bldg. a. Mn u. CH_4 . R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- Manganminerale.** Analyse, qual. J. Hoffmann, 238, 385.
- 2-Mangan-3-oxyd.** Bldg.; Verhalten, chem. J. Hoffmann, 238, 385.
- Isomorphie m. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- 3-Mangan-4-oxyd.** Verhalten, chem.; Nachweis. J. Hoffmann, 238, 385.
- Mangan-2-oxyd.** Rk. m. Benzidin. J. Hoffmann, 238, 385.
- Verhalten, chem.; Nachweis. J. Hoffmann, 238, 385.
- Mangan-1-phosphat-2-Hydrat.** Bldg. J. Hoffmann, 238, 385.
- Manganspat.** Opt. Verhalten. J. Hoffmann, 238, 385.
- 2-Mangan-3-sulfat.** Bldg.; Verhalten, chem. J. Hoffmann, 238, 385.
- Maßanalyse.** Best. v. Titan. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
- Metalle.** Korrosionsmechanismus b. d. Wasserzersetzung. E. Plank, A. Ur-mánczy, 238, 51.
- Methan.** Gleichgew., heterog., d. Syst. CH_4/Mn (od. Mn-Karbide). R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- Minerale.** Allemontit; Kristallgitter, Bezieh. z. synth. As-Sb-Legg. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- Apatit; Analyse, Ursache d. Rotfärbung. J. Hoffmann, 238, 385.
- Blei-thio-antimonide u. -wismutide; Vergl. m. d. b. Abbau, isotherm., v. $\text{PbS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 erhaltenen Verbb. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Calcit. Phosphoreszenz. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Chiolith. Kristallgitter, Röntgendiagr., Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. Ti_2AlF_5 . C. Brosset, 238, 201.
- Diaspor; Isomorphie m. Gallium-1-oxo-1-hydroxyd. J. Böhm, G. Kahan, 238, 350.
- Fayalit; Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
- Flintstein; Lösl. n. d. Druckbehandl. m. Wasser bzw. Sodalsg. J. A. Hedvall, O. Weiler, 239, 295.
- Goethit, künstl.; Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Goethit, künstl.; Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.

Minerale Hausmannit; Nachweis. J. Hoffmann, 238, 385.

- Hydrohämatit, künstl.; Einfl., katalyt., a. d. H_2O_2 -Zers. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Hydrohämatit, künstl.; Rk. m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Kalkspat. Opt. Verhalten. J. Hoffmann, 238, 385.
- Kupfer-*thio*-antimonide u. -wismutide; Vergl. m. d. b. isotherm. Abbau v. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 erhaltenen Verbb. R. Schenck u. a. 240, 173.
- Kryolith; Mischkristalle m. Al_2O_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- Langbeinit; Bldg. b. Abbau, isothermen, v. Schöniten. H. Hölemann, 239, 257.
- d. Mangans. Analyse z. Nachweis d. Wertigkeit, versch., des Mn. J. Hoffmann, 238, 385.
- Manganspat; Analyse; Ursache d. Rotfärbung. J. Hoffmann, 238, 385.
- Manganspat; opt. Verhalten. J. Hoffmann, 238, 385.
- Pyrolusit; Nachweis. J. Hoffmann, 238, 385.
- Quarz; Lösl. n. d. Druckbehandl. m. Wasser bzw. Sodalsg. J. A. Hedvall, O. Weiler, 239, 295.
- Rotzinkerz; Analyse, qual. J. Hoffmann, 238, 385.
- Schönit; Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, 239, 257.
- Silber-*thio*-antimonide u. -wismutide; Vergl. m. d. b. isotherm. Abbau v. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ - u. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Mischungen d. H_2 erhaltenen Verbb. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Stibiotantalit. Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. Sb_2O_4 . K. Dohlström, 239, 57.
- Ytthrofluorit; Konst. n. Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.

Mischkristalle zw. 2-Antimon-3-sulfid u. 2-Kupfer-1-sulfid bzw. 2-Silber-1-sulfid. R. Schenck u. a. 240, 173.

- v. CaF_2 m. YF_3 bzw. ThF_4 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. Gallium u. Gold; Existenzgebiete u. Zustandsdiagramm. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- v. Kobalt u. Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. Kryolith m. Al_2O_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- v. LiF m. $\text{MgF}_2(?)$; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- v. 3-Mangan-1-karbid m. C bzw. Mn; System Mn/CH_4 . R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- v. SrF_2 m. LaF_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- i. Syst. Antimon-Arsen; Nachweis einer intermediären Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- i. Syst. Antimon-Arsen; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
- i. Syst. Antimon-Arsen; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- i. Syst. Arsen-Wismut. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- i. Syst. Kobalt-Tellur ($\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$). St. Tengnér, 239, 126.
- i. Syst. Kobalt-Zinn; Röntgenanalyse. O. Nial, 238, 287.
- i. Syst. Nickel-Tellur ($\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$). St. Tengnér, 239, 126.
- zw. 2-Wismut-3-sulfid u. 2-Kupfer-1-sulfid, 2-Silber-1-sulfid bzw. Blei-1-sulfid. R. Schenck u. a., 240, 173.
- v. Wolfram m. Kobalt; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.

Mischkristalle, anormale, zw. Calciumcarbonat u. Calcium-meta-silikat. C. Kröger, R.-W. Illner, 240, 273.

Molargewicht v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

— v. 3-Phosphornitril-2-hydro-6-fluorid-2-Hydrat ($[\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6]\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

Molarraum s. Molvolumen.

- Molvolumen v. MeP_2 u. MeS_2 ($\text{Me} = \text{Fe, Ru, Os}$).** W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - v. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
 - v. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
 - v. Tantalsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
 - v. 3-Thorium-4-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 - v. Thorium-sub-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
 - v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
 - v. Zirkonphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.
- Molybdän-3-oxyd.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- Molybdänsäure-Kieselsäure.** Stabilität i. Lsg. A. B. Tourky, 240, 198.
- Molybdate v. Chromamminen (Cr^{III}).** E. Neusser, 239, 240.

N

- Nachruf auf Gustav Tammann.** 240, 113.
- Natrium.** Gleichgew., heterog., d. Rkk. $3\text{NaCl} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$ u. $3\text{NaF} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Verbb., intermetall., m. Quecksilber; Einordnung i. d. Syst. d. nicht-ionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
- 5-Natrium-3-Aluminium-14-fluorid (Chiolith).** Kristallgitter, Röntgen-diagr., Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. Ti_2AlF_5 . C. Brosset, 238, 201.
- Natrium-1-meta-antimonat, kubisches.** Darst., Kristallgitter, Isomorphie m. AgSbO_3 . N. Schrewelius, 238, 241.
- Natrium-1-meta-antimonat, rhomboedrisches.** Darst., Kristallgitter, Isomorphie m. FeTiO_3 . N. Schrewelius, 238, 241.
- Natriumbromid.** Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Gleichgew., heterog., d. Rk. $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.
- Natrium-per-chlorat.** Raman-Spektrum i. Lsg. A. Simon u. a., 239, 329.
- Natriumchlorid.** Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Gleichgew., heterog., d. Rk. $3\text{NaCl} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{Na}$. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
 - Gleichgew., heterog., d. Rk. $2\text{NaCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaBr} + \text{Cl}_2$. H. Schütza, 239, 245.
 - Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{CoCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$. A. Benrath, E. Naumann, 240, 80.
- 2-Natrium-1-chromat.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- 2-Natrium-2-chromat.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- Natriumfluorid.** Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO--SiO}_2\text{--CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- Gleichgew., heterog., d. Rk. $3\text{NaF} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Na}$. W. Jander, H. Herrmann, 239, 65.
- Natriumhydroxyd.** Einfl. a. d. Rk. zw. EisenIII-hydroxyden u. -oxyden u. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Einfl. a. d. Wasserstoffsuperoxydzers., katalyt., d. EisenIII-hydroxyde u. -oxyde. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- 2-Natrium-1-molybdat.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- Natriumnitrat.** Zers. bei 460—600°, auch i. Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
- Natriumnitrit.** Bldg. b. d. Zers. v. Natriumnitrat b. 400—600°, auch i. Ggw. v. Eisen u. Aluminiumlegg. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
- Natrium-2-Phenanthrolin-1-per-chlorat-3-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Natrium-meta-silikat.** Rk.-Mechanismus b. d. Aggregation v. Kieselsäure a. —-lsgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- Struktur d. Kieselsäureaggregate b. d. Ausfällung a. —-lsgg. A. R. Tourky, 240, 209.

- 2-Natrium-1-sulfat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 39.
 — Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder u. a., 239, 225.
- 2-Natrium-1-sulfat-10-Hydrat.** Lösl., Existenzgeb. i. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; D. d. Lsgg. W. Schröder, u. a. 239, 39.
- 2-Natrium-1-thio-sulfat.** Rk. m. Stickstoff-1-oxyd u. Stickstoff-2-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
 — Zers. d. Formaldehyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- 2-Natrium-1-sulfid.** Rk. m. Stickstoff-1-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- 2-Natrium-2-Nitroso-1-sulfit.** Bldg. b. d. Rk. zw. Natrium-thio-sulfat u. Stickstoff-1-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Natrium-3thionat.** Bldg. b. d. Rk. zw. Natrium-thio-sulfat u. Stickoxyden. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Natrium-4thionat.** Bldg. b. d. Rk. zw. Natrium-thio-sulfat u. Stickoxyden. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Natrium-5thionat.** Bldg. b. d. Rk. zw. Natrium-thio-sulfat u. Stickstoff-2-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- 2-Natrium-2-uranat.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- 2-Natrium-1-meta-wolframat.** Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- 2-Natrium-1-wolframat.** Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- Neodym.** Nachweis u. Best. im Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
- Nickel a.** Katalysator d. H_2O_2 -Zers. z. Darst. v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, 238, 297.
 — Legg. m. Tellur; Röntgenunters. St. Tengnér, 239, 126.
- Nickel-2-selenid.** Röntgendiagr., Kristallgitter. St. Tengnér, 239, 126.
- 3-Nickel-2-sulfid.** Röntgendiagr., Kristallgitter, D. A. Westgren, 239, 82.
- Nickel-2-Thallium-2-sulfat (Ti^{I}).** Bldg. b. Abbau, isothermen, v. $\text{Ti}_2\text{SO}_4\cdot\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. H. Hölemann, 239, 257.
- Nickel-2-Thallium-2-sulfat-6-Hydrat (Ti^{I}).** Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, 239, 257.
- Nickel-1-tellurid.** Röntgendiagr., Kristallgitter; Mischkrist. i. Syst. NiTe-NiTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- Nickel-2-tellurid.** Röntgendiagr., Kristallgitter; Mischkrist. i. Syst. NiTe-NiTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
- Nitride v. Gallium.** Darst., D., Röntgendiagramm, Kristallgitter. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. Indium. Darst., D., Röntgendiagramm, Kristallgitter. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. Kupfer. Darst., D., Röntgendiagr., Kristallgitter. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 — v. Zink. Darst., Eigenschaften, Analyse, therm. Zers., D., Kristallgitter, Magnetismus, Bldgs.- u. Lsgs.-Wärme. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Nomogramm z. Best. d. Diffusion v. Gasen i. Flüssigkeiten.** A. Ringbom, 238, 94.

O

- Oberflächenspannung v. Jodsäure i. Lsg.** M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- Organische Stoffe.** Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare. Vergleich m. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
- Organo-Phosphore m. anorgan. Grundmaterial (Erdalkalimetall-Karbonate).** H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
 — v. Erdalkalimetall-Karbonaten m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Osmium.** Rk. m. P-Dampf. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- Osmium-2-phosphid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Molvol., Analyse, Bldgs.-Wärme. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- Oxydation v. Cer z. Abtrennung v. and. seltenen Erden.** W. Prandtl, 238, 321.
 — v. 2-Chrom-3-oxyd d. Gold-1-oxo-1-hydroxyd i. wäss. Lsg. R. Lydén, 240, 157.

Oxydation v. Kohlen-1-oxyd d. bas. Kupferchromatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, K. Kothe, 240, 322.

— v. 2-Praseodym-3-oxyd, allein u. i. Ggw. anderer Oxyde der seltenen Erden, insbes. Y_2O_3 . W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.

— v. 2-Terbium-3-oxyd, allein u. i. Ggw. v. Y_2O_3 . W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.

Oxydation, elektrochemische, v. Gallium i. sauren u. alkal. Lsgg. E. Einecke, 238, 113.

Oxydationswirkung v. Graphit-1-hydro-1-sulfat u. anderen Graphitsalzen. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.

Oxydationszustand v. Eisenphosphaten b. d. Rk. m. CO/CO_2 bzw. O_2/CO_2 ; Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.

Ozon. Bldg. b. d. Dissoziation, therm., v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, 238, 299.

P

Parachor v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.

Partialdruck s. Dampfdruck.

Periodisches System d. nichtionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.

o-Phenanthrolin. Komplexverbb. m. *Per*-chloraten u. Nitraten. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.

— Komplexverbb. m. Salzen d. Alkali- u. Erdalkalimetalle u. anderen Salzen. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.

— Rk. m. Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.

o-Phenanthrolin-*p-r*-chlorat. Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.

o-Phenanthrolin-chloromerkuriat $[HC_{12}H_8N_2][HgCl_3]$. Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.

Phosphide v. Titan. Darst., Analyse, Röntgendiagr., D., Molvol., therm. Beständigkeit, chem. Verh. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.

Phosphor. Dampfdruck üb. Osmiumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.

— Dampfdruck üb. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.

— Dampfdruck üb. Zirkoniumphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.

— Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare. Vergleich m. Gallium. E. Einecke, 238, 113.

— Legierungen m. Kupfer; Darst., Analyse, Abbau, Dampfdruck, Gleichgew. heterog., Magnetismus, D., Bldgs.-Wärme, Röntgendiagramme, Kristallgitter. H. Haraldsen, 240, 337.

— Rk. m. Thorium. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.

Phosphore (Lenardphosphore). Einfl. d. Bestrahlung a. d. katalyt. Wirksamkeit. G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.

— v. Erdalkalimetall-Karbonaten m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.

Phosphoreszenz v. Erdalkalimetall-Karbonaten m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.

2-Phosphor-1-Chlor-3-fluorid ($N_2P_2ClF_3$). Darst. d. Depolymerisation, therm., v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($N_4P_4Cl_2F_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

Phosphornitrilchlorid-Kautschuk s. 2-Phosphornitril-1-Chlor-3-fluorid ($N_2P_2ClF_3$).

4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid ($N_4P_4Cl_2F_6$). Darst., Analyse, Molgew., Dampfdichte, Dampfdruck, D., Schmpkt., Hydrolyse, therm. Depolymerisation. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

3-Phosphornitril-6-fluorid ($N_3P_3F_6$). Darst. d. Rk. v. 3-Phosphornitril-6-chlorid m. Blei-2-fluorid. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

3-Phosphornitril-2-hydro-6-fluorid-2-Hydrat ($[N_3P_3F_6]H_2 \cdot 2H_2O$). Darst. d. Rk. v. 3-Phosphornitril-6-chlorid ($N_3P_3Cl_6$) m. Blei-2-fluorid i. einer Glasapparatur. Analyse, Schmpkt., Molgew. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.

- ortho-Phosphorsäure.** Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natrium-silikatlgg. A. R. Tourky, **240**, 198.
 — Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, **240**, 209.
 — Rk. m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
pyro-Phosphorsäure. Rk. m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
Photoaktivierung v. Umsetzungen, katalyt., d. Phosphore, bestrahlte. G. Cohn, J. A. Hedvall, **239**, 113.
Platin a. Katalysator d. H_2O_2 -Zers. z. Darst. v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, **238**, 297.
Platin-2-chlorid. Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. $CaCO_3$ i. Syst. $CaO-SiO_2-CO_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, **240**, 273.
Polarisation, anodische, v. Gallium. E. Einecke, **238**, 113.
Polymerisation s. auch Depolymerisation.
 — v. Dicarbon (C_2) am Licht. A. Klement, G. Wagner, **239**, 1.
 — v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., **240**, 217.
Polymorphie v. Gallium-Goldlegg. Fr. Weibke, E. Hesse, **240**, 289.
 — v. Natrium-1-meta-antimonat. N. Schrevelius, **238**, 241.
Potential, galvanisches, v. Graphit-1-hydro-1-sulfat gegen Wasserstoff. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
6-Praseodym-11-oxyd (Pr^{III} , v). Darst., Wertigkeit d. Pr. W. Prandtl, G. Rieder, **238**, 225.
Pyridin. Rk. m. Kobalt-1-jodid-2-nitrosyl. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.

Q

- Quarz.** Lösl. n. d. Druckbehandl. m. Wasser bzw. Sodalslg. J. A. Hedvall, O. Weiler, **239**, 295.
Quecksilber als Aktivator d. Oberfl. v. Aluminium. H. Lichtenberg, **239**, 189.
 — Best., analyt., neben Cl u. NH_3 . Th. F. Egidius, **240**, 97.
 — Verbb., intermetall., m. Alkalimetallen; Einordnung i. d. Syst. d. nicht-ionogenen Verbb. J. N. Frers, **240**, 1.
Quecksilberammine (Hg^I). 2-Amido-4-Quecksilber-2-chlorid-Hydrat; Darst., Röntgendiagr., Konst. Th. F. Egidius, **240**, 97.
 — 4-Ammoniak-4-Quecksilber-4-chlorid; Darst., Röntgendiagr., Konst. Th. F. Egidius, **240**, 97.
 — 1-Nitril-4-Quecksilber-1-chlorid-Hydrat; Darst., Röntgendiagr., Konst. Th. F. Egidius, **240**, 97.
Quecksilber-2-chlorid. Nichtrk. m. Essigsäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, **239**, 288.
 — Reagenz auf Kobaltcarbonylhydrid. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
 — Rk. m. Aluminium; Amalgambldg. H. Lichtenberg, **239**, 189.
Quecksilber-3-Phenanthrolin-2-per-chlorat. Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, **239**, 133.
Quecksilber-1-Hydro-Phenanthrolin-3-chlorid [$H \cdot C_{12}H_8N_2$] $HgCl_3$. Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, **239**, 133.

R

- Raman-Spektrum** v. Per-Chlorsäure (-Hydrat). A. Simon u. a., **239**, 329.
 — v. Jodsäure u. ihren Salzen, auch i. Lsg. M. R. Nayar u. a., **240**, 217.
 — v. Natrium-per-chlorat i. Lsg. A. Simon u. a., **239**, 329.
Raumerfüllung d. As in Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, **240**, 129.
 — d. Phosphors i. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, **240**, 117.
 — d. P u. S in 2-Phosphiden u. -Sulfiden d. Fe, Ru, Os. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, **240**, 117.

- Raumerfüllung d. Phosphors i. Rutheniumphosphiden.** W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, **240**, 117.
- d. P in Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, **238**, 395.
 - d. Phosphors in Zirkonphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **239**, 216.
- Reaktion, chemische zw. Alkalinitraten, geschmolzenen, u. Eisen u. Aluminium-**
legg. b. 460—600°. K. Leschewski, W. Degenhard, **239**, 17.
- v. Aluminium, amalgamiert., m. Luft; Bldg. v. γ - Al_2O_3 ; Einfl. v. Cu, Fe, Si. H. Lichtenberg, **239**, 189.
 - v. 3-Barium-2-phosphat m. Barium-2-oxyd i. Ggw. v. Wasserdampf. R. Klement, P. Dihn, **240**, 31.
 - v. 2-Chrom-3-oxyd m. Gold-1-oxo-hydroxyd i. Lsg. R. Lydén, **240**, 157.
 - zw. Dicarbon (C_2) u. H_2 bzw. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, **239**, 1.
 - v. Eisen(III)-hydroxydgelen m. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, **238**, 305.
 - zw. Eisenrost (γ - FeOOH) u. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, **239**, 395.
 - v. Erdalkalichloriden u. a. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfreier. H. Funk, F. Römer, **239**, 288.
 - i. fest. Zust. zw. CaO u. Fe_2O_3 ; Einfl. v. Herst. u. Gitterausbldg. J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, **240**, 15.
 - i. fest. Zustände zw. MgO u. Al_2O_3 ; Eigg. d. vor der Spinellbldg. auftretenden Zwischenzustände. W. Jander, H. Pfister, **239**, 95.
 - i. fest. Zustand zw. MgO u. TiO_2 ; Röntgendiagr. u. Rk.-Mechanismus d. Titanatbldg. W. Jander, K. Bunde, **239**, 418.
 - zw. Graphit u. Säuren i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
 - zw. Kobalt u. Kohlen-1-oxyd unter Druck, auch i. Ggw. v. H_2 . W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
 - zw. Kobalt-2-bromid bzw. -chlorid u. Stickstoff-1-oxyd; Einfl. v. Co bzw. Zn. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.
 - zw. Kobalt-2-jodid u. Kohlen-1-oxyd i. Ggw. v. Kupfer bzw. Silber (u. Wasser) unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
 - zw. Kobalt-2-jodid u. Stickstoff-1-oxyd. W. Hieber, R. Marin, **240**, 241.
 - zw. Kobalt-1-sulfid u. Kohlen-1-oxyd i. Ggw. v. Kupfer (u. Wasser) unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, **240**, 261.
 - zw. Kohlen-1-oxyd u. bas. Kupferchromatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, K. Kothe, **240**, 322.
 - zw. Kohlen-1-oxyd bzw. Kohlen-1-oxyd/Sauerstoff-Gemischen u. ammoniakal. Kupfersalzlsg. K. Leschewski, H. Möller, B. Steinmann, **239**, 180.
 - zw. 3-Kohlen-2-oxyd u. H_2 bzw. O_2 . A. Klemenc, G. Wagner, **239**, 1.
 - b. d. Korrosion wasserzersetzender Metalle. E. Plank, A. Urmánczy, **238**, 51.
 - v. Metallfluoriden m. 3-Phosphornitril-6-chlorid ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, **238**, 189.
 - v. Natrium-thio-sulfat m. Formaldehyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, **238**, 335.
 - v. Natrium-thio-sulfat u. Natriumsulfid i. Lsg. m. Stickoxyden. A. Kurtenacker, H. Löschner, **238**, 335.
 - v. Phosphor-Dampf m. Thorium. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **238**, 69.
 - v. 3-Phosphornitril-6-chlorid m. Metallfluoriden. O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, **238**, 189.
 - v. Schwefelsäure u. anderen Säuren m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann, **238**, 1.
 - zw. 2-Stickstoff-1-oxyd u. Wasserstoff; Einfl., katalyt., v. Phosphoren, bestrahlten. G. Cohn, J. A. Hedvall, **239**, 113.
 - zw. Thallium u. Säurelösungen. E. Plank, A. Urmánczy, **238**, 51.
 - zw. Thorium u. Phosphor-Dampf. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **238**, 69.

- Reaktion, chemische, v. Zirkon m. Zirkon-4-jodid; Bldg. niederer Jodide.** J. D. Fast, 239, 145.
- Reaktionsfähigkeit versch. aktiver 2-Eisen-3-oxyde b. d. Rk. m. CaO i. fest. Zust.** J. A. Hedvall, S. O. Sandberg, 240, 15.
- Reaktionsgeschwindigkeit d. Bldg. v. Zirkon d. therm. Zers. v. ZrJ_4 ; Einfl. d. Temp.** J. D. Fast, 239, 145.
- b. d. Korrosion v. Thallium d. Säurelösungen. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- d. Oxyd. v. Aluminium, amalgamiertem, m. Luft; Einfl. v. Cu, Fe, Si. H. Lichtenberg, 239, 189.
- d. Rohruckerinversion i. Ggw. von Wolfram-3-oxyd-Suspensionen. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
- d. Silberferritbldg. aus verschiedenen Eisen III-hydroxyden u. 2-Silber-1-oxyd. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- d. Umsetzg. zw. $CaCO_3$ u. SiO_2 ; Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- d. Wasserstoffsuperoxydzers. i. Ggw. v. Eisen III-hydroxyden u. -oxyden. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Reaktionsmechanismus b. Abbau, isothermen, v. Schönit u. and. Salzen dieses Typs.** H. Hölemann, 239, 257.
- b. d. Bldg. v. Caroscher Säure d. Glimmlitelektrolyse v. H_2SO_4 , verd. A. Klemenc, 240, 167.
- b. d. Bldg. v. *Per*-Schwefelsäure d. Glimmlitelektrolyse v. H_2SO_4 , verd. A. Klemenc, 240, 167.
- d. Cementierung v. Mangan d. CH_4 . R. Schenck, K. Meyer, 239, 161.
- d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- d. Magnesiumaluminatbldg. aus MgO u. Al_2O_3 b. Erhitzen. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- d. Magnesiumtitanatbldg. aus MgO u. TiO_2 b. Erhitzen. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
- b. d. Umsetzg. zw. $CaCO_3$ u. SiO_2 ; Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- b. d. Umsetzg. $Cr_2O_3 + 2AuO(OH) = 2CrO_3 + 2Au + H_2O$. R. Lydén, 240, 157.
- Reduktion v. Berylliumoxyd d. Ti im Hochvakuum b. hoh. Tempp.** W. Kroll, 240, 331.
- v. Europium-3-chlorid zu $EuCl_2$. W. Kapfenberger, 238, 273.
- v. 4-Wolfram-11-oxyd m. H_2 bzw. C, auch i. Mischungen m. Eisen. W. Baukloh, F. Jaeger, 239, 365.
- Reduktion, elektrochemische, v. 2-Gallium-3-oxyd, 2-Indium-3-oxyd u. 2-Thallium-3-oxyd.** E. Einecke, 238, 113.
- z. Trennung d. Erden, seltenen. W. Prandtl, 238, 321.
- Reibung, innere, s. Zähigkeit.**
- Rhenanit s. Calcium-Natrium-phosphat-carbonat.**
- Rhenium. Rk. m. As-Dampf.** F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
- Rhenium-3-oxyd. Isomorphie m. 3-Kupfer-1-nitrid.** R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
- 3-Rhenium-7-phosphid. Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Molvol., Analyse.** F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
- Röntgenanalyse. Anw. z. Reinheitsprüfung v. Thorium.** E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- v. Kobalt-Wolfram-Legg. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- v. Kobalt-Zinn-Legg.; Vergl. m. Fe-Sn- u. Ni-Sn-Legg. O. Nial, 238, 287.
- d. Syst. Antimon-Arsen; Nachweis einer interm. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- s. auch Röntgendiagr., Kristallgitter, Kristallstruktur.
- Röntgendiagramm v. Aluminium z. Best. d. Ausdehnungskoeff.** M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Aluminium-1-Alkali-4-fluoriden (Alkali = K, Rb, NH_4). C. Brosset, 239, 301.

- Röntgendiagramm v. γ -2-Aluminium-3-oxyd a. Rk.-Prod. d. Einw. v. Luft**
 a. amalgamiertes Aluminium. H. Lichtenberg, 239, 189.
- v. Antimon-1-Lithium-6-hydroxyd. N. Schrewelius, 238, 241.
 - v. Antimon-1-Natrium-2-hydroxy-4-fluorid. N. Schrewelius, 238, 241.
 - v. Antimon-1-Natrium-6-fluorid. N. Schrewelius, 238, 241.
 - v. Antimon-1-Natrium-6-hydroxyd. N. Schrewelius, 238, 241.
 - v. 2-Antimon-4-oxyd (Sb^{III} , Sb^{V}). K. Dohlström, 239, 57.
 - v. Antimon-1-Silber-6-hydroxyd. N. Schrewelius, 238, 241.
 - z. Best. von Ausdehnungskoeffizienten. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
 - v. 10-Barium-2-Hydroxy-6-phosphat. R. Klement, P. Dihn, 240, 31.
 - v. Calcium-1-Natrium-1-ortho-phosphat. R. Klement, P. Dihn, 240, 39.
 - v. Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$); Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. Ti_2AlF_5 . C. Brosset, 238, 201.
 - v. Chrom-1-phosphid u. 3-Chrom-1-phosphid. H. Nowotny, E. Henglein, 239, 14.
 - v. Chromseleniden. H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
 - v. δ -2-Eisen-3-oxyd, ferromagnet.; Untersch. gegen α - u. γ - Fe_2O_3 . O. Glemser, E. Gwinner, 240, 161.
 - v. Eisenrost (γ - FeOOH). A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
 - v. Eisen-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
 - v. Eisen-2-tellurid. St. Tengnér, 239, 126.
 - v. Gallium-Goldlegg. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
 - v. Gallium-1-oxo-1-hydroxyd, rhomb. J. Böhm, G. Kahan, 238, 350.
 - v. Gallium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 - v. Graphit-1-hydro-1-sulfat u. anderen Graphitsalzen. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
 - v. Indium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 - v. Kalisilikatgläsern. Intensitäten, Verteilungskurven. G. Hartleif, 238, 353.
 - v. Kieselglas. Intensitäten, Verteilungskurven. G. Hartleif, 238, 353.
 - v. Kobalt-1-Quecksilber-4-rhodanid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. (\parallel u. \perp zur c-Achse). M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
 - v. Kobalt-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
 - v. Kobaltsulfiden. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
 - v. 3-Kobalt-4-sulfid. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
 - v. 7-Kobalt-6-Wolfram. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
 - v. 3-Kobalt-1-Wolfram. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
 - v. Kobalt-1-Zinn u. and. interm. Kristallarten i. Syst. Co-Sn. O. Nial, 238, 287.
 - v. Kobalt-2-Zinn u. and. interm. Kristallarten i. Syst. Co-Sn. O. Nial, 238, 287.
 - v. 3-Kupfer-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.
 - v. Kryolith- Al_2O_3 -Mischkristallen. E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
 - i. Syst. Kobalt-Tellur. St. Tengnér, 239, 126.
 - v. Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.
 - v. Lithium-1-meta-antimonat. N. Schrewelius, 238, 241.
 - v. Lithiumchlorid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
 - v. Lithiumfluorid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
 - v. LiF-MgF_2 -Schmelzen z. Prüfung auf Mischkristallbldg. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
 - v. Magnesiumoxyd-Aluminiumoxyd-Gemischen n. d. Erhitzen auf versch. Tempp. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
 - v. Magnesiumoxyd-Titan-2-oxyd-Gemischen n. d. Erhitzen a. versch. Tempp. W. Jander, K. Bunde, 239, 418.
 - d. Mischkristalle v. Calcium-2-fluorid m. YF_3 bzw. ThF_4 . E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
 - d. Mischkristalle v. Strontium-2-fluorid m. LaF_3 . E. Zintl, A. Udgård, 204, 150.

- Röntgendiagramm** v. Natriumbromid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Natriumchlorid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Nickel-2-selenid. St. Tengnér, 239, 126.
- v. 3-Nickel-2-sulfid. A. Westgren, 239, 82.
- i. Syst. Nickel-Tellur. St. Tengnér, 239, 126.
- v. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. Quecksilberamminen (Hg^{I}). Th. F. Egidius, 240, 97.
- d. Reaktionsprodd. zw. CaCO_3 u. SiO_2 n. versch. Erhitzen; Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- v. Rheniumarseniden. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.
- v. Rutheniumphosphiden. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- v. Silber-1-meta-antimonat. N. Schrewelius, 238, 241.
- v. Silberferrit a. Eisenrost u. Ag_2O . A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
- v. Stibiotantalit (SbTaO_4). K. Dählström, 239, 57.
- v. Tantal-3-sulfid u. Tantal-2-sulfid. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Tantal-sub-sulfiden. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- v. Thallium-1-bromid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Thallium-1-chlorid z. Best. d. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Thoriumphosphiden. K. Meisel, 240, 300.
- v. Thorium-sub-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
- v. Zinn z. Best. d. Ausdehnungskoeff. (\parallel u. \perp zur c-Achse). M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- v. Zirkonphosphiden. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.
- d. Zwischenprodd. b. d. Entwässerung, isothermen v. Schönit. H. Höle-
mann, 239, 257.
- Röntgenspektroskopie.** Anw. z. Best. d. Gehaltes v. Tierknochen an seltenen Erden. H. Lux, 240, 21.
- Rohrzucker.** Inversionsgeschwindigkeit i. Ggw. von Wolfram-3-oxyd u. Ammoniak. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
- Rotzinkerz.** Analyse, qual. J. Hoffmann, 238, 385.
- Rubidium.** Verbb., intermetall., m. Quecksilber; Einordnung i. d. System d. nichtionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.
- Ruthenium.** Rk. m. P-Dampf. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- Ruthenium-1-phosphid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Analyse. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- Ruthenium-2-phosphid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Molvol., Analyse, Bldg.-Wärme. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.
- Ruthenium-sub-phosphid** ($\sim\text{Ru}_2\text{P}$). Darst., Analyse, Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Molvol. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.

S

- Salpetersäure.** Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 209.
- Einw. auf Thallium. Rk.-Mechanismus. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- Rk. m. Graphit-1-hydro-1-sulfat bzw. Graphit. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.
- Salzsäure.** Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 209.
- Einw. auf Thallium. Rk.-Mechanismus. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- Sauerstoff** a. Akzeptor b. d. Ozonbldg. H. von Wartenberg, 238, 299.
- Darst., regelbare, d. katalyt. Zw. v. H_2O_2 . H. von Wartenberg, 238, 297.

- Sauerstoff.** Dissoziation, thermische; Best. a. d. Ozon-Konz. H. von War-
tenberg, 238, 299.
- a. Oxydationsmittel für CO i. ammoniakal. Cu^I-salzlsgg. K. Leschewski,
H. Möller, B. Steinmann, 239, 180.
- Scandium.** Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
- Schmelzlinien** i. Syst. Cyansäure-Wasser. M. Linhard, 239, 155.
- Schmelzpunkt** v. 4-Phosphornitril-2-Chlor-6-fluorid (N₄P₄Cl₂F₆).
O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- v. 3-Phosphornitril-2-hydro-6-fluorid-2-Hydrat ([N₃P₃F₆]H₂·2H₂O).
O. Schmitz-Dumont, H. Kulkens, 238, 189.
- Schmelzpunkte, alternierende**, i. homologen Reihen; Triglyzeride. W. Grüntzig,
240, 313.
- Schmelzpunktslinie** v. Gallium-Goldlegg. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- Schönit.** Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, 239, 257.
- Schwefel.** Gleichgew., heterog., i. d. Syst. Me-Sb-S u. Me-Bi-S (Me = Cu, Ag).
R. Schenck, u. a., 240, 173.
- Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare. Vergleich m. Gallium.
E. Einecke, 238, 113.
- Schwefel-2-oxyd.** Leitvermögen, elektr., rein u. i. Ggw. v. Wasser. K. Wickert,
239, 89.
- Lösl. i. Wasser. K. Wickert, 239, 89.
- Schwefel-2-oxyd-1-Hydrat.** Existenz i. Syst. SO₂-H₂O; Leitverm., elektr.;
Konst.; Nachweis v. SO- u. OH-Ionen. K. Wickert, 239, 89.
- Schwefelsäure.** Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlsgg.
A. R. Tourky, 240, 198.
- Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg.
A. R. Tourky, 240, 209.
- Einw. auf Thallium. Rk.-Mechanismus. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- Glimmlichtelektrolyse verd. Lsgg.; Bldg. v. *Per*-Schwefelsäure, Caroscher
Säure u. Wasserstoff-*per*-oxyd. A. Klemenc, 240, 167.
- Rk. m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hofmann,
238, 1.
- Per*-Schwefelsäure.** Bldg. b. d. Glimmlichtelektrolyse v. H₂SO₄, verd.;
Konst. A. Klemenc, 240, 167.
- Schwefelwasserstoff.** Gleichgew., heterog., d. Rkk. Sb₂S₃ + 3H₂ ⇌ 2Sb + 3H₂S
u. Bi₂S₃ + 3H₂ ⇌ 2Bi + 3H₂S i. Ggw. v. Cu₂S, Ag₂S, PbS u. Bi₂S₃ bzw.
Sb₂S₃. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Schweißbarkeit** v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.
- Selen.** Legg., binäre, m. Chrom; Kristallgitter, Magnetismus. H. Haraldsen,
F. Mehmed, 239, 369.
- 2-Selenide** d. Fe, Co u. Ni; Röntgenunters. St. Tengnér, 239, 126.
- Selensäure.** Rk. m. Graphit i. Ggw. v. Oxydationsmitteln. W. Rüdorff, U. Hof-
mann, 238, 1.
- Seltene Erden** s. Erden, seltene.
- Silber.** Gleichgew., heterog., i. d. Syst. Ag-Sb-S u. Ag-Bi-S. R. Schenck u. a.,
240, 173.
- Wärmetönung d. Rk. [Ag] + HBr aq = 1/2(H₂) + [AgBr]. W. A. Roth,
E. Börger, 239, 327.
- Silber-1-meta-antimonat.** Darst., Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Iso-
morphie m. NaSbO₃. N. Schrewelius, 238, 241.
- Silber-thio-antimonide.** Abbau, isotherm., m. H₂; heterog. Gleichgew.
R. Schenck u. a., 240, 173.
- Silberbromid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. 2AgBr + Cl₂ ⇌ 2AgCl + Br₂;
Wärmetönung d. Rk. H. Schütza, 239, 245.
- Wärmetönung d. Rk. [Ag] + HBr, aq = 1/2(H₂) + [AgBr]. W. A. Roth,
E. Börger, 239, 327.
- Silberchlorid.** Gleichgew., heterog., d. Rk. 2AgBr + Cl₂ ⇌ 2AgCl + Br₂;
Wärmetönung d. Rk. H. Schütza, 239, 245.
- Silberferrit (AgFeO₂).** Bldg. a. Eisenrost u. 2-Silber-1-oxyd; Röntgendiagr.
A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.

- Silberferrite.** Bldg. d. Rk. v. Eisen III-hydroxyd-Gelen m. 2-Silber-1-oxyd-Gel. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Silberfluorid.** Rk. m. 3-Phosphornitril-6-chlorid ($N_3P_3Cl_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Külkens, 238, 189.
- 2-Silber-1-oxyd.** Rk. m. Eisen III-hydroxydgelen. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Rk. m. Eisenrost (γ -FeOOH). A. Krause, A. Lewandowski, 239, 395.
- Silber-2-Phenanthrolin-1-nitrat-1-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- 2-Silber-1-sulfid.** Einfl. a. d. Abbau, isotherm., v. 2-Antimon-3-sulfid u. 2-Wismut-3-sulfid d. H_2 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Silber-thio-wismutide.** Abbau, isotherm., m. H_2 ; heterog. Gleichgew. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Silizium-2-oxyd** s. auch Quarz.
- Silizium-2-oxyd-0,5-Hydrat.** Darst., Abbau, isotherm.; Dampfdruck; Einfl. d. Alterung; Lösl. i. Wasser. R. Spsychalski, 239, 317.
- Silizium-2-oxyd-1-Hydrat.** Darst.; Abbau, isotherm.; Dampfdruck; Einfl. d. Alterung; Lösl. i. Wasser. R. Spsychalski, 239, 317.
- Silizium-2-oxyd-1,5-Hydrat.** Darst.; Abbau, isotherm.; Dampfdruck; Einfl. d. Alterung; Lösl. i. Wasser. R. Spsychalski, 239, 317.
- Silizium-2-oxyd-2-Hydrat.** Darst.; Abbau, isotherm.; Dampfdruck; Einfl. d. Alterung; Lösl. i. Wasser. R. Spsychalski, 239, 317.
- Silizium-2-oxyd-2,5-Hydrat.** Darst.; Abbau, isotherm.; Dampfdruck; Einfl. d. Alterung; Lösl. i. Wasser. R. Spsychalski, 239, 317.
- Sole v. Gallium.** Herst., Analyse. E. Einecke, 238, 113.
- Sorption** v. Beizengelb 3 R durch $MgO-Al_2O_3$ -Gemische nach versch. Vor-erhitzung. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- Spektrometer** z. Intensitätsmessung v. Röntgeninterferenzen v. Gläsern. G. Hartleif, 238, 353.
- Sperrfähigkeit** v. Aluminium. E. Einecke, 238, 113.
- v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.
- Stibiotantalit.** Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. Sb_2O_4 . K. Dohlström, 239, 57.
- 2-Stickstoff-1-oxyd.** Katalyse s. Zerfalls durch $MgO-Al_2O_3$ -Gemische. W. Jander, H. Pfister, 239, 95.
- Zerf., katalyt., i. Ggw. v. Phosphoren, bestrahlten. G. Cohn, J. A. Hedvall, 239, 113.
- Stickstoff-1-oxyd.** Rk. m. Kobalt-2-jodid u. Kobalt-2-bromid; Einfl. v. Co bzw. Zn. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- Rk. m. Natrium-thio-sulfat i. Lsg. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Rk. m. Natriumsulfid i. Lsg. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Stickstoff-2-oxyd.** Rk. m. Natrium-thio-sulfat i. Lsg. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Strontium-2-chlorid.** Rk. m. Essigsäure u. Ameisensäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Strontium-2-fluorid.** Mischkrist. m. LaF_3 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- Strontiumkarbonat.** Grundmaterial f. Phosphore m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Strontium-4-Phenanthrolin-2-per-chlorat-8-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Struktur** v. Kalisilikatgläsern u. Kieselglas. G. Hartleif, 238, 353.
- d. Kieselsäureaggregate b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlsgg. A. R. Tourky, 240, 209.
- s. auch Kristallgitter, Kristallstruktur.
- Substitution** v. Kryolith d. Al_2O_3 . E. Zintl, W. Morawietz, 240, 145.
- Thiosulfat.** Rk. m. Stickstoff-1-oxyd u. Stickstoff-2-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Sulfid.** Rk. m. Stickstoff-1-oxyd. A. Kurtenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Sulfide** d. Kobalts; Röntgenunters. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.

- Sulfomonopersäure (Carosche Säure).** Bldg. b. d. Glimmlichtelektrolyse v. H_2SO_4 , verd.; Konst. A. Klemenc, 240, 167.
- System, binäres.** Antimon-Arsen; Röntgenanalyse, Bldg. einer intermediären Kristallart. W. Trzłbiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- Antimon-Arsen; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, 240, 139.
 - Antimon-Arsen; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, 240, 142.
 - Chrom-Selen; Kristallgitter, Magnetismus. H. Haraldsen, F. Mehmed, 239, 369.
 - Cyansäure-Wasser; Nichtexistenz v. Verbb. M. Linhard, 239, 155.
 - $\text{FeO-P}_2\text{O}_5$; Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.
 - Kobalt-Schwefel; Röntgenunters. D. Lundqvist, A. Westgren, 239, 85.
 - Kobalt-Tellur; Rntgenunters., Mischkrist. CoTe-CoTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
 - Kobalt-Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
 - Kobalt-Zinn; Röntgenanalyse; Vergl. m. Fe-Sn u. Ni-Sn. O. Nial, 238, 287.
 - Nickel-Tellur; Röntgenunters., Mischkrist. NiTe-NiTe_2 . St. Tengnér, 239, 126.
 - Schwefel-2-oxyd-Wasser; Lösl., gegenseitige; Mischungslücke, Verb. $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. K. Wickert, 239, 89.
 - v. Tantal u. Schwefel. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
 - Zink-Ammoniak, Thermodynamik, Bldg. von Zink-2-amid u. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
 - Zink-Stickstoff, Thermodynamik. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- System, periodisches, s. Periodisches System.**
- System, ternäres.** Ag-Sb-S u. Ag-Bi-S; Gleichgew., heterog. R. Schenck u. a., 240, 173.
- $\text{BeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; Lösl.; Gleichgew., heterog. W. Schröder, W. Kleese, 239, 399.
 - $\text{BeSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; Lösl., Gleichgew., heterog. W. Schröder, H. Schwedt, 240, 50.
 - $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; Lösl.; Gleichgew., heterog. W. Schröder u. a., 239, 225.
 - $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; Lösl.-Gleichgew. W. Schröder, E. Kehren, K. Frings, 238, 209.
 - $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; Lösl.-Gleichgew. W. Schröder, H. van Poelvoorde, 238, 305.
 - $\text{CoBr}_2\text{-NH}_4\text{Br-H}_2\text{O}$; Lösl.; Gleichgew., heterog. A. Benrath, B. Schiffers, 240, 67.
 - $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$; Lösl.; Gleichgew., heterog. H. Benrath, 240, 87.
 - $\text{CoCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$; Lösl.; Gleichgew., heterog. A. Benrath, E. Neumann, 240, 80.
 - Cu-Sb-S u. Cu-Bi-S; Gleichgew., heterog. R. Schenck u. a., 240, 173.
 - $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ u. $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$; Magnetismus. O. Gott, W. Krings, 239, 345.

T

- Tantal-1-Antimon-4-oxyd.** Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Isomorphie m. Sb_2O_4 . K. Diehlström, 239, 57.
- Tantal-2-sulfid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Molvol. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- Tantal-3-sulfid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Molvol. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- Tantal-sub-sulfide.** Darst., Röntgendiagr., D., Molvol. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- Tellur.** Legg. m. Kobalt; Röntgenunters. St. Tengnér, 239, 126.
- Legg. m. Nickel; Röntgenunters. St. Tengnér, 239, 126.
- 2-Telluride d. Fe, Co u. Ni;** Röntgenunters. St. Tengnér, 239, 126.
- Terbiumoxyd.** Reindarst. W. Prandtl, 238, 65.

- 4-Terbium-7-oxyd** ($\text{Tb}^{\text{III}}, \text{IV}$). Darst., Wertigkeit d. Tb. W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
- Thallium**. Anodische Formierung, Sperrfähigkeit, Ventilwirkung. E. Einecke, 238, 113.
- Härte, Walzbarkeit, Schweißbarkeit. E. Einecke, 238, 113.
- Korrosion d. Säurelösungen. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- Rk. m. Säurelösungen. E. Plank, A. Urmánczy, 238, 51.
- Thallium-1-Aluminium-4-fluorid**. Kristallgitter, Ähnlichkeit m. Ti_2AlF_5 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- 2-Thallium-1-Aluminium-5-fluorid**. Kristallgitter, Ähnlichkeit m. TiAlF_4 u. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. C. Brosset, 238, 201.
- Thallium-1-bromid**. Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Thallium-1-chlorid**. Ausdehnungskoeff. n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- 2-Thallium-3-oxyd**. Reduktion, elektrochem. E. Einecke, 238, 113.
- Thallium - 2 - Phenanthrolin - 1 - nitrat - 2,5 - Hydrat**. Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christeleit, 239, 133.
- Thermodynamik** d. Syst. Zink-Ammoniak u. Zink-Stickstoff. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Thermolumineszenz**. Nichtauftreten i. Organo-Phosphoren a. Erdalkalimetall-Karbonaten m. organ. Stoffen. H. Chomse, W. Lutzenberger, 238, 236.
- Thermostat**. Z. Best. d. Kristallisationsgeschwindigkeit v. Gallium. E. Einecke, 238, 113.
- f. Röntgenuntersuchungen z. Best. v. Ausdehnungskoeff. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Thioantimonide** v. Kupfer, Silber u. Blei. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Poly-thionate**. Bldg. b. d. Rk. zw. Thio-sulfat u. Stickoxden. A. Kutenacker, H. Löschner, 238, 335.
- Thiowismutide** v. Kupfer, Silber u. Blei. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Thorium**. Analyse, Reinheitsprüfung. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- Rk. m. Phosphor-Dampf. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- Thorium-4-fluorid**. Lösl. i. fest. CaF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl. A. Udgård, 240, 150.
- 3-Thorium-4-phosphid**. Darst., Analyse, Kristallgitter, therm. Beständigkeit, D., Molvol. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- Kristallgitter, Röntgendiagr., D. K. Meisel, 240, 300.
- Thorium-sub-phosphid** ($\text{ThP}?$). Darst., Existenzgebiet, Röntgendiagramm, D., Molvol. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 238, 69.
- Kristallgitter, Röntgendiagr., D. K. Meisel, 240, 300.
- Tierknochen**. Best. d. Gehalts an seltenen Erden. H. Lux, 240, 21.
- Titan**. Verw. z. Reduktion von BeO . W. Kroll, 240, 331.
- Titan-2-oxyd**. Rk. m. MgO i. fest. Zust.; Bldg. v. Magnesiumtitanaten; Röntgendiagr.; Rk.-Mechanismus. W. Jander, K. Bunder, 239, 418.
- Titan-0,94-phosphid**. Darst., Analyse, Röntgendiagr., D., Molvol., therm. Beständigkeit, chem. Verh. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
- Titan-sub-phosphid**. Darst., Existenz, Analyse, Röntgendiagr., D., Molv., W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
- Titan-1-Phosphor-9-Chlorid**. Bldg. b. Chloraufschluß v. Titanphosphiden. W. Biltz, A. Rink, F. Wiechmann, 238, 395.
- Triglyzeride**. Schmelzpunktsunregelmäßigkeiten. W. Grüntzig, 240, 313.

U

- Ultrafiltration**. Anw. z. Best. d. Kieselsäure-Aggregation i. Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- Umwandlungslinien** v. Gallium-Goldlegg. Fr. Weibke, E. Hesse, 240, 289.
- Umwandlungstemperatur** v. Antimon-Arsen-Legg.; Bldg. einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.

Unterkühlung v. Gallium. Einfl. a. d. Kristallisationsgeschwindigkeit. E. Einecke, 238, 113.

Uran-3-oxyd. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.

Uran-4-oxyd- α -hydrat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.

Uranyl-2-nitrat. Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.

V

Vanadate v. Chromamminen (Cr^{III}). E. Neusser, 239, 240.

Ventilwirkung v. Aluminium. E. Einecke, 238, 113.

— v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.

Verbindungen, intermetallische. Einordnung i. d. Syst. d. nichtionogenen Verbb. J. N. Frers, 240, 1.

Verbindungen, nichtionogene. System. J. N. Frers, 240, 1.

Viskosimeter z. Best. d. Zähigkeit v. Eisen- u. and. Metallschmelzen. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.

Viskosität s. Zähigkeit.

W

Wärmetönung d. Bldg. v. Berylliumoxyd. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, 239, 321.

— d. Bldg. v. Blei-thio-antimoniden u. -wismutiden. R. Schenck u. a., 240, 173.

— d. Bldg. v. Bromwasserstoff. W. A. Roth, E. Börger, 239, 327.

— d. Bldg. v. Graphit-1-hydro-1-sulfat. W. Rüdorff, U. Hofmann, 238, 1.

— d. Bldg. von Kupferphosphiden. H. Haraldsen, 240, 337.

— d. Bldg. v. Osmium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.

— d. Bldg. v. Oxyden stark reduzierender Elemente. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, 239, 321.

— d. Bldg. v. 3-Rhenium-7-arsenid. F. Wiechmann, M. Heimbürg, W. Biltz, 240, 129.

— d. Bldg. v. Rheniumarseniden; Berichtigung. W. Biltz, 240, 368.

— d. Bldg. v. Rheniumphosphiden; Berichtigung. W. Biltz, 240, 368.

— d. Bldg. v. Ruthenium-2-phosphid. W. Biltz, H.-J. Ehrhorn, K. Meisel, 240, 117.

— d. Bldg. v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.

— d. Bldg. v. Zirkon-2-oxyd. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, 239, 321.

— d. Bldg. v. Zirkon-2-phosphid. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.

— d. Lsg. v. Zink in HCl. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.

— d. Lsg. v. 3-Zink-2-nitrid in HCl. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.

— d. Rk. $[\text{Ag}] + \text{HBr, aq} = \frac{1}{2} (\text{H}_2) + [\text{AgBr}]$. W. A. Roth, E. Börger, 239, 327.

— d. Rk. $2 \text{AgBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{AgCl} + \text{Br}_2$. H. Schütza, 239, 245.

— d. Rk. Galenobismutit + Beegerit = Lillianit. R. Schenck u. a., 240, 173.

— d. Rk. Heteromorphit + Plumbostibit = Boulangerit. R. Schenck u. a., 240, 173.

Walzbarkeit v. Gallium, Indium u. Thallium. E. Einecke, 238, 113.

Wasser. Diffusionskoeff. von Kohlen-2-oxyd i. Wasser. A. Ringbom, 238, 94.

— Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.

— Lösl. i. Schwefel-2-oxyd, flüss. K. Wickert, 239, 89.

— Schmelzdiagr. m. Cyansäure; Stabilität d. Lsgg. M. Linhard, 239, 155.

— Zähigkeit b. versch. Tempp. A. Ringbom, 238, 94.

Wasseraufnahme s. Hygroskopizität.

- Wasserstoff.** Gleichgew., heterog., d. Rkk. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Sb} + 3 \text{H}_2\text{S}$ u. $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Bi} + 3 \text{H}_2\text{S}$ i. Ggw. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Bi_2S_3 bzw. Sb_2S_3 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Rk. m. 2-(Kobalt-4-carbonyl) bzw. Kobalt u. Kohlen-1-oxyd unter Druck. W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, 240, 261.
- Rk. m. 4-Wolfram-11-oxyd, auch i. Ggw. v. Eisen. W. Baukloh, F. Jaeger, 239, 365.
- Wasserstoffionenkonzentration.** Einfl. a. d. Kieselsäure-Aggregation u. Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, 240, 198.
- Einfl. a. d. Struktur d. Kieselsäure b. d. Ausfällung a. Natriumsilikatlgg. A. R. Tourky, 240, 209.
- Wasserstoff-per-oxyd.** Bldg. b. d. Glimmlichte- und Elektrolyse wäBr. Lsgg. A. Klemenc, 240, 167.
- Zers., katalyt., d. EisenIII-hydroxyde u. -oxyde. A. Krause, A. Lewandowski, 238, 305.
- Zers., katalyt., z. Sauerstoff-Darst. H. von Wartenberg, 238, 297.
- 2-Wasserstoff-2-oxyd** s. Wasserstoff-per-oxyd.
- Wertigkeit** v. Praseodym i. Pr_6O_{11} u. YPrO_4 . W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
- v. Terbium i. Tb_4O_7 . W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
- Wismut.** Gleichgew., heterog., d. Rk. $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Bi} + 3 \text{H}_2\text{S}$ i. Ggw. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Sb_2S_3 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Gleichgew., heterog., i. d. Syst. Cu-Bi-S u. Ag-Bi-S. R. Schenck u. a., 240, 173.
- Wismut-3-Phenanthrolin-3-per-chlorat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer, W. Christe-leit, 239, 133.
- 2-Wismut-3-sulfid.** Abbau, isotherm., d. H_2 ; Einfl. v. Cu_2S , Ag_2S , PbS u. Sb_2S_3 . R. Schenck u. a., 240, 173.
- Wolfram.** Legg., binäre, m. Kobalt; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, 238, 268.
- Wolframate** v. Chromamminen (Cr^{III}). E. Neusser, 239, 240.
- Wolfram-3-oxyd.** Einfl. a. d. Dissoziationsdruck v. CaCO_3 i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- Einfl., katalyt., a. d. Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker. F. Reiff, R. Neumann, 238, 103.
- Magnetism. W. Tilk, W. Klemm, 240, 355.
- 4-Wolfram-11-oxyd.** Reduktion m. H_2 bzw. C, auch i. Mischungen m. Eisen. W. Baukloh, F. Jaeger, 239, 365.
- Wollastonit.** Gleichgew. i. Syst. $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$; katalyt. Einfl. v. Zusätzen. C. Kröger, K.-W. Illner, 240, 273.
- Wurtzit.** Isomorphie m. Gallium-1-nitrid u. Indium-1-nitrid. R. Juza, H. Hahn, 239, 282.

Y

- Yttererden.** Trennung voneinander u. Reindarst. W. Prandtl, 238, 321.
- Yttrium.** Nachweis u. Best. in Tierknochen. H. Lux, 240, 21.
- Yttrium-3-fluorid.** Lösl. i. fest. CaF_2 ; Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.
- Yttriumpraseodymat YPrO_4 (Pr^{V}).** Darst., Wertigkeit d. Pr. W. Prandtl, G. Rieder, 238, 225.
- Yttriofluorit.** Konst. n. Röntgenunters. E. Zintl, A. Udgård, 240, 150.

Z

- Zähigkeit** v. Eisen- u. anderen Metallschmelzen; Best. n. d. Torsionsverf. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
- v. Jodsäure i. Lsg. M. R. Nayar u. a., 240, 217.
- v. Wasser b. versch. Tempp. A. Ringbom, 238, 94.

- Zerfall** v. Antimon-Arsen-Mischkristallen b. d. Wärmebehandlung. W. Trzebiatowski, E. Bryjak, 238, 255.
- v. Antimon-Arsen-Mischkristallen; Zweifel a. d. Existenz. P. E. Wretblad, 240, 139.
- v. Antimon-Arsen-Mischkristallen; Gründe f. d. Existenz. W. Trzebiatowski, 240, 142.
- Zerfall, thermischer**, v. Tantal-3-sulfid i. Tantal-2-sulfid u. gelösten Schwefel. W. Biltz, A. Köcher, 238, 81.
- Zersetzung** v. Alkalinitraten, geschmolzenen, bei 460—600°, auch i. Ggw. v. Fe, Al, Duralumin u. Lautal. K. Leschewski, W. Degenhard, 239, 17.
- Zersetzung, katalytische**, v. Wasserstoffsperoxyd z. Darst. v. Sauerstoff. H. von Wartenberg, 238, 297.
- Zersetzung, thermische**, v. 3-Kohlenstoff-2-oxyd z. Darst. v. Dicarbon (C_2). A. Klemenc, G. Wagner, 239, 1.
- v. Zink-2-amid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- v. Zirkon-4-jodid z. Darst. v. Zirkon; Bldg. niederer Jodide. J. D. Fast, 239, 145.
- Zersetzungsdruck** s. Dampfdruck.
- Zerstäubung** s. Dispersion.
- Zink-2-äthyl**. Rk. m. Ammoniak, Bldg. v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Zink-2-amid**. Zers., therm., Bldg. von 3-Zink-2-nitrid, Thermodynamik d. Syst. Zn/NH_3 u. Zn/N_2 . R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Zink-2-Ammonium-2-sulfat**. Bldg. b. Abbau, isothermer, v. $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$. H. Hölemann, 239, 257.
- Zink-2-Ammonium-2-sulfat-6-Hydrat**. Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, 239, 257.
- Zink-2-chlorid**. Rk. m. Essigsäure, wasserfr. H. Funk, F. Römer, 239, 288.
- Zink-2-fluorid**. Rk. m. 3-Phosphornitril-6-chlorid ($N_3P_3Cl_6$). O. Schmitz-Dumont, H. Külkens, 238, 189.
- Zink-2-Kalium-2-sulfat**. Bldg. b. Abbau, isothermen, v. $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$. H. Hölemann, 239, 257.
- Zink-2-Kalium-2-sulfat-6-Hydrat**. Abbau, isothermer; Röntgenunters. H. Hölemann, 239, 257.
- 3-Zink-2-nitrid**. Darst., Eigenschaften, Analyse, therm. Zers., D., Kristallgitter, Magnetismus, Bldg.- u. Lsg.-Wärme. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Zink**. Einfl. a. d. Rk. zw. Kobalt-2-bromid bzw. -chlorid u. Stickstoff-1-oxyd. W. Hieber, R. Marin, 240, 241.
- f. Gleichrichter, elektrolyt. E. Einecke, 238, 113.
- Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, i. d. Nähe d. Schmpkt. E. Einecke, 238, 113.
- Lösungswärme in HCl. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Rk. m. Ammoniak, Bldg. v. 3-Zink-2-nitrid. R. Juza, A. Neuber, H. Hahn, 239, 273.
- Zinn**. Ausdehnungskoeff. (\parallel u. \perp zur c-Achse) n. Röntgenuntersuchungen. M. Straumanis, A. Ievinš, K. Karlsons, 238, 175.
- Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, i. d. Nähe d. Schmpkt. E. Einecke, 238, 113.
- Legg., binäre, m. Kobalt; Röntgenanalyse; Vergl. m. Fe-Sn- u. Ni-Sn-Legg. O. Nial, 238, 287.
- Best. s. Zähigkeit i. Schmelzfl. E. Diepschlag, O. Gessner, 239, 197.
- Zirkonium**. Rk. m. P-Dampf. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, 239, 216.
- Zirkonium, duktiles**. Darst. d. Zers., therm., v. Zirkon-4-jodid; Bldg. niederer Jodide. J. D. Fast, 239, 145.
- Zirkonium-2-jodid**. Bldg. b. d. Rk. v. Zirkon-4-jodid m. übersch. Zirkon. J. D. Fast, 239, 145.

- Zirkonium-3-jodid.** Bldg. b. d. Rk. v. Zirkon-4-jodid m. überschüss. Zirkon. J. D. Fast, **239**, 145.
- Zirkonium-4-jodid.** Zers., therm., z. Darst. v. Zirkon; Bldg. niederer Jodide. J. D. Fast, **239**, 145.
- Zirkonium-2-oxyd.** Bildungswärme. W. A. Roth, E. Börger, H. Siemonsen, **239**, 321.
- Zirkonium-1-phosphid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Molvol. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **239**, 216.
- Zirkonium-2-phosphid.** Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Bldg.-Wärme, Molvol. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **239**, 216.
- Zirkonium-sub-phosphid.** Darst., Röntgendiagr., Molvol. E. F. Strotzer, W. Biltz, K. Meisel, **239**, 216.
- Zugfestigkeit v. Gallium-Drähten.** E. Einecke, **238**, 113.
- Zustandsdiagramm d. Syst. Antimon-Arsen; Röntgenanalyse; Nachweis einer intermed. Kristallart.** W. Trzebiatowski, E. Bryjak, **238**, 255.
- d. Syst. Antimon-Arsen; Zweifel a. d. Existenz einer intermed. Kristallart. P. E. Wretblad, **240**, 139.
- d. Syst. Antimon-Arsen; Gründe f. d. Existenz einer intermed. Kristallart. W. Trzebiatowski, **240**, 142.
- d. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, W. Kleese, **239**, 399.
- d. Syst. $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder u. a., **239**, 225.
- d. Syst. $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, **240**, 87.
- d. Syst. Cyansäure-Wasser. M. Linhard, **239**, 155.
- d. Syst. Gallium-Gold. Fr. Weibke, E. Hesse, **240**, 289.
- d. Syst. Kobalt-Zinn; Röntgenanalyse; Vergl. m. Fe-Sn- u. Ni-Sn-Legg. O. Nial, **238**, 287.
- d. Syst. Kobalt-Wolfram; Röntgenanalyse. A. Magneli, A. Westgren, **238**, 268.
- d. Syst. Mangan-Kohlenstoff a. d. Gleichgew. CH_4/Mn . R. Schenck, K. Meyer, **239**, 161.

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine
Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Herausgegeben von

G. Tammann †
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Ausgegeben am 7. März 1939

Z. anorg. allg. Chem.

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 238—240. Bibliotheken, die Einbände kosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
FRIEDRICH WEIBKE und ERICH HESSE-Hannover-Stuttgart: Über die Legierungen des Galliums mit Gold. Mit 13 Abbildungen im Text. (27. November 1938.)	289
KARL MEISEL-Hannover: Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden. Mit 6 Abbildungen im Text. (22. Dezember 1938.)	300
W. GRÜNTZIG-Dresden: Über die Schmelzpunktsalternation der höheren, einsäurigen Triglyzeride. Mit 7 Abbildungen im Text. (21. Dezember 1938.)	313
KURT LESCHEWSKI und KLAUS KOTHE-Berlin: Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ammoniakalische Kupferchromatlösungen. Mit 2 Abbildungen im Text. (4. Januar 1939.)	322
W. KROLL-Luxemburg: Über die Reduzierbarkeit des Berylliumoxydes. Mit 1 Abbildung im Text. (5. Januar 1939.)	331
HAAKON HARALDSEN-Hannover und Blindern bei Oslo: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 87. Über die Phosphide des Kupfers. Mit 2 Abbildungen im Text. (14. Januar 1939.)	337
WOLDEMAR TILK und WILHELM KLEMM-Danzig-Langfuhr: Magnetochemische Untersuchungen. XXXI. Über den Paramagnetismus von Verbindungen des sechswertigen Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans. (18. Januar 1939.)	355
W. BILTZ-Hannover und Göttingen: Berichtigung	368
Register für die Bände 238—240	369

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

E. KORDES: Über Molrefraktionen binärer Phosphat-, Silikat- und Boratgläser. (27. November 1938.)

(Fortsetzung auf der III. Umschlagseite)

HALDENWANGER

LABORATORIUMS-PORZELLAN



PORZELLANMANUFAKTUR W. HALDENWANGER, BERLIN-SPANDAU

(Fortsetzung von Seite II des Umschlages)

- W. JANDER und G. LEUTHNER: Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Magnesiumtitanats aus Magnesiumoxyd und Titandioxyd im festen Zustand auftreten. (14. Januar 1939.)
- A. HELMS und W. KLEMM: Die Struktur der sogenannten „Alkalitetroxyde“. (18. Januar 1939.)
- W. KLEMM und H. KILIAN: Ammoniakate von Gallium- und Indiumtrifluorid. (18. Januar 1939.)
- R. SCHOLDER und G. HENDRICH: Das System $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. (25. Januar 1939.)
- K. A. JENSEN: Über die räumliche Konfiguration von Plato- und Palladokomplexen. (26. Januar 1939.)
- NIRMALENDANATH RÂY: Fluorberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. VI. Die Fluorberyllate von Metallammin-Komplexen. (30. Januar 1939.)
- G. TRÖMEL und W. EHRENBURG: Die Fluoraustreibung aus reinem Fluorapatit durch Glühen in Gegenwart von Wasserdampf und Kieselsäure. (2. Februar 1939.)
- J. D. FAST: Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide. V. Titan. (8. Februar 1939.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Abbildungen oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. W. Biltz, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, Callinstrasse 46, Pforte IV, einzusenden. Die Autoren werden dringend gebeten, ihre Abhandlungen in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.

Bezugsbedingungen: 1939 erscheinen die Bände 240 Heft 2—4 bis etwa 244. Bezugspreis je Band zu 4 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 20.—. Ausland: wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, RM. 15.—, für Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 11.25. Inländische Bezieher einschl. Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 13.60. Porto: Inland RM. —.60, Ausland RM. —.80. Preis dieses Heftes: Inland RM. 7.60, Ausland RM. 5.70. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Die Fried. Krupp A.G.

sucht für organische Forschungsarbeiten in
einem ihrer Laboratorien



promov. Chemiker

(Organiker). Herren, die bereits als Assistent tätig waren und in der Lage sind, selbständig zu arbeiten, erhalten den Vorzug.

Ausführliche Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Angabe der Gehaltsansprüche unter Kennziffer 39228 an die Personalabteilung der Fried. Krupp A.G., Essen, erbeten.

Das Gallium

Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Von Dr. rer. nat. ERICH EINECKE, Chem. Institut der Universität Kiel. 156 Seiten mit 17 Abbildungen im Text. 1937. 8°. (Abt. L. Voss) Kart. RM. 12.—

Zeitschrift für Elektrochemie: Der Verfasser hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, unter Berücksichtigung der gesamten Gallium-Literatur ein zusammenfassendes Werk über dieses Element zu schreiben. Bei der Durchsicht des Buches stellt man fest, daß er seine Aufgabe in hervorragender Weise gelöst hat. Es ist tatsächlich praktisch alles zusammengestellt, was irgendwie heutzutage über das Gallium zu sagen ist. Soweit Referent nachprüfen konnte, sind dabei die einzelnen Angaben zuverlässig und klar. Das Werk wird für jedes Hochschulinstitut und für jeden Chemiker, der sich wissenschaftlich oder technisch für Gallium interessiert, unentbehrlich sein.

Raumchemie der festen Stoffe

Von Prof. Dr. WILHELM BILTZ, Hannover und Göttingen. X, 338 Seiten mit 54 Abb. im Text und einer Tabelle. 1934. gr. 8°. (Abt. L. Voss) RM. 22.50, geb. RM. 24.—

Physikalische Zeitschrift: Der erste Teil des Werkes stellt zur Zeit das beste Nachschlagewerk für Dichtemessungen der Elemente und der anorganischen Verbindungen dar und ist aus diesem Grunde nicht zu entbehren. Ungeheures Material ist in diesem Buch mit einer der Biltzschen Schule eigenen Gründlichkeit behandelt worden.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Die Preisausschreiben 1 und 2 der Max-Buchner-Forschungstiftung, einer Gründung der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, sind soeben veröffentlicht worden:

1. Preisausschreiben

in Höhe von RM. 1000.— zur Verbesserung der Reinigungsmittel und -verfahren für Aluminiumgeräte
in der chemischen Technik

2. Preisausschreiben

in Höhe von RM. 3000.— zur Schaffung von für die Technik
geeigneten Dispersoid-Analysen-Methoden

Der Einreichungstermin ist auf den 1. Oktober 1940 festgesetzt worden (nicht, wie in der „Chemischen Fabrik“ 12, S. 2 [1939] ursprünglich vermerkt, 1. Oktober 1939).

Die Teilnahmebedingungen sind zu erhalten bei der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V., Berlin W35, Potsdamer Str. 111

n
it
t.
-
e
-
-
r
s
-
s
n
.